

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

*Допущено
Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов учреждений,
обеспечивающих получение высшего образования
по химико-технологическим специальностям*

Минск 2007

УДК 661.7(075.8)
ББК 24.23я73
К84

Рецензенты:
кафедра высокомолекулярных соединений БГУ
(заведующий кафедрой доктор химических наук,
профессор *Л. П. Круль*);
заведующий лабораторией органического катализа
ИФОХ НАН Беларуси
доктор химических наук *Н. Г. Козлов*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или
ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».*

Крутько, Э. Т.
К84 Теоретические основы технологии производства
органических веществ : учеб. пособие для студентов химико-
технологических специальностей / Э. Т. Крутько, Н. Р.
Прокопчук. – Минск : БГТУ, 2007. – 436 с.

ISBN 978-985-434-775-2

В учебном пособии изложены сведения о механизмах типовых реакций органического синтеза и получения высокомолекулярных соединений полимеризационного и поликонденсационного типов.

Представлены научные основы гомогенного и гетерогенного катализа, гетерогенных процессов. Изложены современные теории и методы количественного исследования и расчета химических реакций синтеза органических веществ и высокомолекулярных соединений. Показана их значимость для выбора условий практического проведения соответствующих превращений.

Предназначено для студентов химико-технологических специальностей. Может быть полезно для аспирантов, научных сотрудников, преподавателей, а также для инженеров и исследователей, работающих в отраслях промышленности основного органического и нефтехимического синтеза и получения высокомолекулярных соединений и материалов на их основе.

УДК 661.7(075.8)
ББК 24.23я73

ISBN 978-985-434-775-2

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2007
© Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р., 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курсы теории химико-технологических процессов синтеза органических веществ и высокомолекулярных соединений являются первыми специальными дисциплинами, которые создают научные основы для последующего изучения химии и технологии соответствующих отраслей химической промышленности. Они базируются на предшествующих дисциплинах – органической и физической химии, процессах и аппаратах химической технологии, общей химической технологии, химии и физике полимеров.

Эти дисциплины являются фундаментальными, на них основано последующее изучение студентами общей технологии производства органических веществ, полимеров, технологии пластических масс, технологии полимерных пленкообразующих материалов, технологии синтетического каучука и др.

При написании учебного пособия авторы руководствовались основным принципом – более полного понимания значимости фундаментальных знаний студентов в применении к реальным технологическим процессам, а также формирования творческого начала в процессе обучения.

Данное учебное пособие является источником информации об основных закономерностях процессов синтеза органических веществ, образования полимеров и взаимосвязи их свойств со строением.

Учебное пособие разделено на четыре части. В первой описываются механизмы, кинетика и катализ органических реакций. Во второй части излагаются принципы получения полимеризационных и поликонденсационных высокомолекулярных соединений, рассматриваются механизм и кинетика соответствующих реакционных систем. Третья часть посвящена физико-химическим основам и методам исследований органических соединений и высокомолекулярных веществ. В четвертой части речь идет о применении кинетических моделей для выбора и оптимизации условий проведения химических процессов. Рассматриваются методы математического моделирования. Обычно математическое моделирование строится на формальных качественных моделях, часто весьма изобретательных, с использованием интегральных балансовых соотношений для

различных потоков, участвующих в том или ином процессе. Введением в них эмпирических коэффициентов устанавливается приемлемая адекватность модели реальным процессам.

Подобное моделирование не всегда позволяет оптимизировать конструкцию устройства или аппарата, однако оно находит все большее применение и в силу легкости получения математических моделей процессов, оперативности вычислений является мощным инструментом в моделировании сложных технологических процессов.

Простые аппроксимационные модели аппаратов позволяют компоновать сложные многоаппаратные технологические установки, без которых уже невозможно управлять технологическими процессами, гарантировать качество продукта и надежность технологических установок.

Будем признательны всем, кто выскажет свои замечания, которые могут быть полезны при дальнейшей работе над изданиями по этим дисциплинам.

Авторы

Часть 1. МЕХАНИЗМ, КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Сведения о механизме реакций, их кинетике и катализе чрезвычайно важны как в теоретическом, так и в практическом плане. Их теоретическая значимость состоит в раскрытии объективных законов, лежащих в основе управления взаимодействием веществ, в установлении количественных корреляций между строением реагентов, природой окружающей среды, скоростью и направлением химических реакций. Практическое значение знания механизма реакций обусловлено возможностью направленного поиска оптимальных путей и условий проведения технологического процесса, в том числе приемов его ускорения, подбора катализаторов и т. д.

Механизм реакции непосредственно связан с кинетикой. Кинетика же количественно описывает зависимость скорости процесса от его технологических параметров, что лежит в основе разработки математической модели реакции, оптимизации условий ее проведения, расчета технологического оборудования.

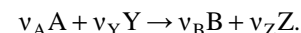
1.1. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Существуют различные способы классификации химических реакций. Наиболее общим является разделение на *гомо-* и *гетерофазные, гомо-* и *гетерогенные реакции*. Гомофазные реакции – это такие, в которых все компоненты, за исключением катализаторов, распределены в одной фазе: газовой, жидкой, твердой. Соответственно различают газофазные, жидкофазные и твердофазные процессы. К гетерофазным относятся реакции, компоненты которых находятся в двух или более фазах, например системы «газ – жидкость», две несмешивающиеся жидкости и др.

По зоне протекания самого химического взаимодействия реакции разделяют на гомогенные, происходящие в объеме какой-либо фазы, и гетерогенные – на поверхности раздела фаз. Этим обусловлена и соответствующая классификация катализаторов.

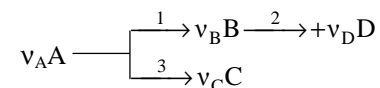
Следует отметить, что понятия «фазовое состояние компонентов» и «зона протекания реакции» неадекватны. Например, различают гомофазные гетерогенные процессы (газофазная реакция идет на твердой поверхности катализатора) и гетерофазные гомогенные, такие как нитрование и сульфирование бензола, когда реагенты, находясь в двух несмешивающихся фазах, реагируют в объеме одной из них (второй реагент проникает в фазу, где происходит взаимодействие за счет растворения).

Выделяют реакции *простые* и *сложные*. К простым относятся те реакции, в ходе которых не образуются значимые для материального баланса другие вещества, кроме фигурирующих в стехиометрическом уравнении



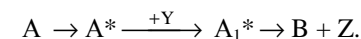
Они могут подразделяться на *обратимые* и *необратимые*.

Сложные же реакции состоят из ряда макростадий, в результате протекания которых образуются существенные количества других веществ, не входящих в стехиометрическое уравнение, т. е. сложные реакции представляют собой совокупность простых (последовательных – 1, 2 и параллельных – 1, 3) реакций:



где А – исходный реагент; В, С, D – продукты реакции, причем В – промежуточный продукт, С, D – конечные продукты при условии, что они далее не претерпевают превращений в другие вещества.

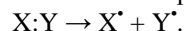
Простые реакции можно разделить на *элементарные* и *неэлементарные*. Первые протекают непосредственно между реагентами, при этом отсутствуют (или до сих пор не обнаружены) микростадии, через которые идет взаимодействие исходных веществ. Вторые включают ряд микростадий с участием промежуточных комплексов или частиц:



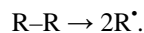
Каждая из промежуточных стадий таких реакций – элементарная. Совокупность элементарных стадий, способов образования, природы, дальнейшего взаимодействия промежуточных комплексов и частиц представляет собой механизм реакции.

Элементарные реакции бывают *моно-* и *бимолекулярными* в зависимости от числа реагирующих молекул, комплексов или частиц.

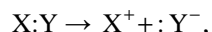
Примерами мономолекулярных реакций являются элементарные реакции изомеризации (перегруппировки) и расщепления. Различают реакции *гомолитического* и *гетеролитического* расщепления в зависимости от типа разрыва химической связи: при гомолитическом расщеплении пара связывающих электронов делится таким образом, что у каждой образовавшейся частицы остается неспаренный электрон:



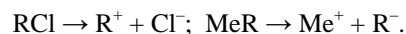
При этом образуются свободные атомы, или радикалы:



В результате гетеролитического расщепления оба связывающих электрона остаются у одной из образующихся частиц:



что приводит к получению заряженных частиц – катионов и анионов, например при заряде на атоме углерода – карбкатионов (ионы карбония), карбанионов:



Бимолекулярные элементарные реакции классифицируют по типу разрыва старой и образования новой химической связи, а также по природе атакующего органическую молекулу реагента:

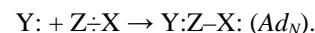
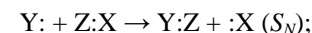
- на нуклеофильные (*N*);
- электрофильные (*E*);
- радикальные (*R*).

Любая из этих реакций может являться реакцией замещения (*S* – от англ. *substitution*) или присоединения (*Ad* – от англ. *addition*).

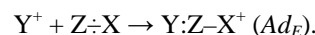
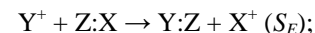
В случае нуклеофильной реакции атакующий реагент (нуклеофил) имеет на одном из атомов свободную электронную пару и может быть нейтральной молекулой (H_2O , ROH , RNH_2 , RSH) или

отрицательно заряженным ионом (HO^{-} , RO^{-} , NH_2^{-} , RS^{-} , $RCOO^{-}$), атакующим в органической молекуле атом, обладающий наименьшей электронной плотностью (т. е. с частичным положительным зарядом), причем новая связь образуется за счет пары электронов нуклеофила, а

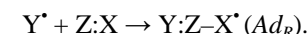
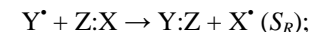
прежняя разрывается с переходом пары электронов к другому атому согласно схемам:



При протекании электрофильных реакций атакующий реагент обладает незаполненной электронной орбиталью у одного из атомов, являясь нейтральной молекулой (Cl_2 , SO_3 , BH_3) либо положительно заряженным ионом (R^{+} , $N^{+}O_2$, Cl^{+} , $S^{+}O_2OH$). Он атакует в молекуле атом с наибольшей электронной плотностью (с частичным отрицательным зарядом), и новая химическая связь формируется за счет пары электронов этого атома, у которого также остается и пара электронов разрываемой связи:



В радикальных реакциях атакующий реагент несет на одном из атомов неспаренный электрон и является свободным атомом, или радикалом (Cl^{\bullet} , $\begin{array}{c} | \\ -\text{COO}^{\bullet} \\ | \end{array}$, COO^{\bullet} , R^{\bullet}). Он атакует молекулу реагента таким образом, что новая связь образуется за счет электрона свободного радикала и одного из электронов прежней связи; второй электрон прежней связи генерирует другой свободный радикал:



По виду разрыва прежней связи бимолекулярные реакции также подразделяются на гомолитические (радикальные) и гетеролитические (нуклеофильные и электрофильные). Последние относятся к ионным реакциям.

1.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

К основным понятиям, на которых строится теория химических реакций и химическая кинетика, относятся механизм, или схема, химической реакции, гомогенность и гетерогенность, гомофазность и гетерофазность химической реакции и реакционного процесса в целом, а также понятия открытой и замкнутой системы.

Важнейшей количественной характеристикой протекания химической реакции во времени является скорость реакции. Понятие скорости реакции характеризует количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции в единицу времени. Для гомогенного химического процесса, происходящего при постоянном объеме, скоростью процесса по некоторому компоненту называется изменение концентрации этого компонента в единицу времени.

Если же в процессе реакции происходит изменение объема реагирующей системы, то концентрация вещества оказывается связанной не только с числом актов химического превращения, но и с тем, по какому закону изменяется объем системы. В общем случае это изменение может происходить произвольным образом.

Кинетическое уравнение – это уравнение, описывающее зависимость скорости химического процесса от концентрации компонентов реакционной смеси. Для подавляющего большинства химических процессов скорость реакции может быть представлена в виде произведения концентрации реагентов в соответствующих степенях, называемых порядком реакции по соответствующему веществу.

Еще одним важнейшим понятием химической кинетики является понятие энергии активации, которая характеризует температурную зависимость скорости химической реакции в соответствии с законом Аррениуса.

Теория переходного состояния (теория активированного комплекса) является в настоящее время основной моделью химического взаимодействия.

Обычно данные о константах скорости элементарных реакций получают из эксперимента. Вместе со значениями энергии активации той же реакции можно вычислить константу скорости

реакции при любой другой температуре в пределах некоторого диапазона. Для групп однотипных реакций в ряде случаев удается найти соотношение между константами скорости и некоторыми достаточно легко определяемыми количественными характеристиками реагирующих частиц. Такие корреляционные соотношения позволяют производить расчет констант скорости без кинетических измерений. Однако во всех случаях речь идет о вычислении некоторой константы скорости относительно другой, найденной из эксперимента, константы скорости при другой температуре или для другой однотипной реакции.

Элементарным актом химического превращения является превращение исходной или промежуточной частицы при ее непосредственном взаимодействии с другими частицами, приводящее к изменению ее химического строения. Перестройка частиц реагентов в частицы продуктов может происходить за один элементарный акт или путем нескольких последовательных элементарных актов. Сложная реакция состоит из нескольких (часто из большого числа) элементарных стадий, связанных друг с другом определенным образом через исходные вещества и промежуточные продукты. Механизм сложной реакции можно представить в виде схемы элементарных процессов.

Теория переходного состояния строится на основе молекулярно-кинетической теории, а также использует элементы квантовой механики.

1.3. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ

Как правило, скорость элементарных реакций пропорциональна концентрации реагирующих молекул (или кинетически независимых частиц). Для мономолекулярных реакций (расщепление или изомеризация) уравнение скорости имеет следующий вид:

$$r = k[A], \quad (1.1)$$

а для бимолекулярных (замещение или присоединение) –

$$r = k[A]^2 \quad \text{или} \quad r = k[A][Y], \quad (1.2)$$

где k – истинная константа скорости элементарной реакции, изменяющаяся с температурой согласно уравнению Аррениуса:

$$k = Ae^{-E/RT}, \text{ или } \ln k = \ln A - \frac{E}{RT}, \quad (1.3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E – истинная энергия активации элементарной реакции.

Предэкспоненциальному множителю A придавали вначале значение частоты двойных соударений молекул, вычисленной исходя из кинетической теории газов:

$$Z = \left[(R_A + R_B)^2 \sqrt{8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)} \right] n_A n_B = A n_A n_B, \quad (1.4)$$

где Z – число соударений молекул A и B в единице объема за единицу времени; R , m , n – соответственно радиус, масса и концентрация (число молекул); k – постоянная Больцмана.

Тогда множитель $e^{-E/RT}$, согласно закону Больцмана, выражает долю молекул с энергией, превышающей среднюю энергию на величину E . Следовательно, согласно теории столкновений, энергия активации равна той избыточной энергии, которой должны обладать молекулы, чтобы они могли прореагировать друг с другом. Расчет скоростей по частоте соударений и энергиям активации удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными для ряда газофазных реакций, но в большинстве случаев, и особенно для жидкофазных реакций, опытные значения наблюдались меньше расчетных в 10 – 10^8 раз. В связи с этим был введен стерический фактор $p \leq 1$. Он учитывает вероятность пространственной ориентации молекул при столкновении, благоприятной для протекания реакции:

$$k = pZe^{-E/RT}. \quad (1.5)$$

В дальнейшем теория элементарных реакций развивалась благодаря углублению представлений о механизме элементарного акта реакции.

Первым этапом явилась теория переходного состояния. Если имеется система из трех атомов или трех других свободных частиц X , Y , Z (рис. 1.1), то ее потенциальная энергия складывается из энергии электростатического взаимодействия и энергии электронов. В

последней важную роль играют «обменные» силы, обусловленные квантово-механическим взаимодействием при образовании химических связей.

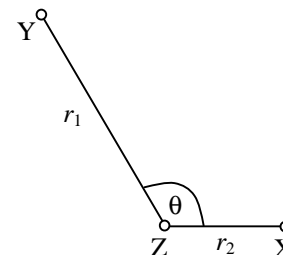
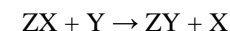


Рис. 1.1. Взаимное расположение трех реагирующих частиц или атомов X , Y и Z

Потенциальная энергия всей системы зависит от расстояний r_1 и r_2 и от угла θ , но при фиксированном значении θ остаются только две переменные. В этом случае потенциальная энергия системы может быть изображена в трехмерном пространстве в виде поверхности. На плоскости ее представляют как функцию r_1 и r_2 линиями, соединяющими точки с равной потенциальной энергией (рис. 1.2). Отрезки $r_{1,0}$ и $r_{2,0}$ соответствуют расстояниям между частицами в молекулах ZY и ZX , а верхняя правая часть рисунка – свободным частицам или атомам X , Y и Z . При $r_1 < r_{1,0}$ и $r_2 < r_{2,0}$ потенциальная энергия системы резко возрастает из-за сил отталкивания, а в противном случае – вследствие затраты энергии на разрыв связей в молекулах ZY или ZX .

Если начальное состояние системы соответствует точке 0, для реакции



наиболее выгоден путь с наименьшим промежуточным изменением энергии (рис. 1.2). Пунктирная линия проходит по впадине с постепенно растущим подъемом, переваливает через седловину A и затем входит в другую впадину, ведущую к продукту ZY .

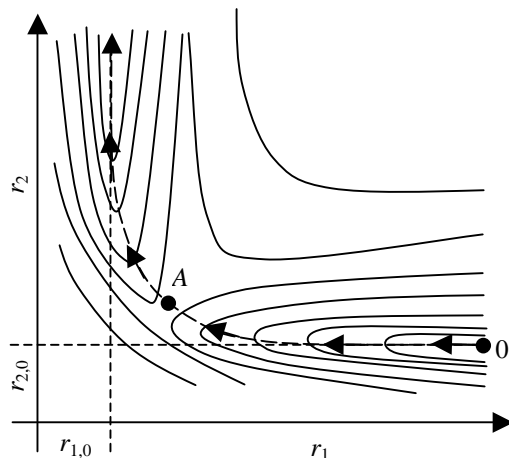


Рис. 1.2. Поверхность потенциальной энергии системы для реакции $ZX + Y \rightarrow ZY + X$

На рис. 1.3 представлен разрез поверхности потенциальной энергии системы по линии пути реакции. Вершина кривой рис. 1.3 (или точка A на рис. 1.2) – переходное состояние, или активированный комплекс. В нем прежняя связь удлинена, но еще не успела разорваться, а новая связь находится в процессе образования.

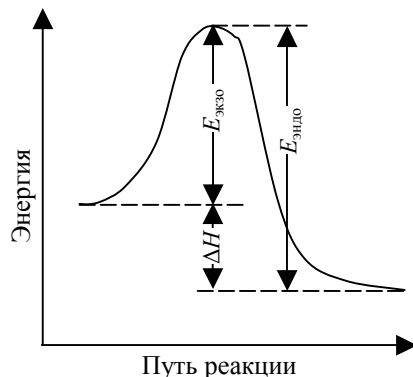


Рис. 1.3. Разрез поверхности потенциальной энергии системы по линии пути реакции

Химическая реакция представляется как синхронный процесс ослабления старой и образования новой связи. $[Y \cdots Z \cdots X]$ или $[X \cdots Z \cdots Y]$ – обозначение переходного состояния в химических формулах.

Разница же потенциальных энергий системы между максимумом на кривой рис. 1.3 (или точкой A на рис. 1.2) и начальной энергией равна энергии активации. Разница между начальной и конечной энергией системы соответствует тепловому эффекту ΔH . При обратимости процесса его экзотермическое направление всегда будет обладать меньшей энергией активации, чем эндотермическое, на величину ΔH :

$$E_{\text{эндо}} = E_{\text{экзо}} + \Delta H. \quad (1.6)$$

Метод активированного комплекса Эйринга и Поляни позволил найти физический смысл и количественное выражение для предэкспоненциального множителя A в уравнении Аррениуса. По теории абсолютных скоростей реакций активированный комплекс рассматривается как молекула, обладающая обычными термодинамическими свойствами. Если обозначать через C^\ddagger концентрацию активированного комплекса, а через τ – среднее время его прохождения через энергетический барьер, скорость реакции будет равна:

$$r = \frac{C^\ddagger}{\tau}. \quad (1.7)$$

Методами статистической физики доказано, что время прохождения активированного комплекса через энергетический барьер для всех реакций одинаково и равно $\tau = h / \kappa T \approx 10^{-13}$ с, где h – постоянная Планка; κ – константа Больцмана; T – абсолютная температура. Тогда уравнение скорости реакции имеет вид:

$$r = C^\ddagger \frac{\kappa T}{h}. \quad (1.8)$$

Метод активированного комплекса основан на предположении наличия равновесия между исходными реагентами и активированным комплексом, не нарушаемого при превращении этого комплекса в продукты реакции. Тогда концентрацию активированного комплекса можно выразить через концентрации исходных реагентов и константу равновесия K^\ddagger между реагирующими веществами и активированным комплексом:



$$r = \frac{\kappa T}{h} K^\ddagger [A][Y]. \quad (1.10)$$

Константа скорости может быть выражена через константу равновесия:

$$k = \frac{\kappa T}{h} K^\ddagger. \quad (1.11)$$

Константа K^\ddagger аналогична обычной константе равновесия и может быть выражена через статистические суммы состояний реагирующих молекул и активированного комплекса:

$$K^\ddagger = \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_Y} e^{-E/RT}. \quad (1.12)$$

Расчет значений предэкспоненциального множителя, который равен $(\kappa T/h)Q^\ddagger/Q_A Q_Y$, сводится, таким образом, к вычислению сумм состояний реагирующих молекул и активированного комплекса. Такие расчеты предэкспоненциальных множителей для многих элементарных реакций в газовой фазе хорошо согласуются с экспериментально определенными величинами.

При реакциях в растворе трудно определить суммы состояний реагирующих молекул, поэтому для элементарных реакций в растворе методы расчета предэкспоненциальных множителей отсутствуют. В этих случаях константу равновесия K^\ddagger обычно выражают через изменение свободной энергии ΔG^\ddagger или энтропии ΔS^\ddagger и энтальпии ΔH^\ddagger :

$$K = \frac{\kappa T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} = \frac{\kappa T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}. \quad (1.13)$$

Термодинамические параметры, характеризующие равновесие между исходными реагентами и активированным комплексом, называют *свободной энергией* ΔG^\ddagger , *энтропией* ΔS^\ddagger и *энтальпией* ΔH^\ddagger *активации*. Если взять производную логарифмических форм уравнений (1.3) и (1.13) и их сравнить:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} = \frac{d \left(\ln T - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right)}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2}, \quad (1.14)$$

то очевидна связь энергии и энтальпии активации:

$$E = \Delta H^\ddagger + RT. \quad (1.15)$$

Используя уравнения (1.13) и (1.15), получаем выражение для константы скорости элементарной реакции:

$$k = e \frac{\kappa T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-E/RT}, \quad (1.16)$$

т. е. предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса является функцией энтропии активации:

$$A = e \frac{\kappa T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R}. \quad (1.17)$$

Уравнения (1.15)–(1.17) позволяют вычислять параметры ΔG^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger , исходя из экспериментально определенных значений A и E уравнения Аррениуса. Величина $e\kappa/h = 5,662 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ приведена для концентраций, выраженных в молях на литр.

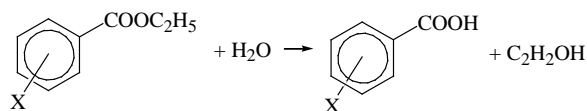
Энтропия активации ΔS^\ddagger дает некоторую информацию о структуре переходного состояния и механизме элементарной реакции. Величина ΔS^\ddagger связана с изменением упорядоченности системы и в данном процессе образования активированного комплекса зависит от молекулярности реакции. Для бимолекулярных реакций величина ΔS^\ddagger , как правило, отрицательная:

–63...–168 Дж/(моль·К) [–15...–40 кал/(моль·°C)], поскольку при образовании активированного комплекса из двух частиц или молекул упорядоченность системы возрастает, что ведет к уменьшению энтропии по сравнению с исходным состоянием. При мономолекулярных реакциях из-за уменьшения упорядоченности системы при удлинении рвущейся связи образование активированного комплекса приводит к возрастанию энтропии. Поэтому для мономолекулярных реакций энергия активации положительна ($\Delta S^\ddagger \geq 0$).

Для жидкофазных реакций может существенно проявляться влияние растворителя.

1.4. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ

Согласно количественной теории химических реакций, нельзя вычислить скорость, исходя из основных свойств реагирующих веществ и среды. Но оценка относительной реакционной способности (отношения констант скорости данного (k_i) и какого-то стандартного вещества (k_0)) позволяет количественно учесть влияние строения взаимодействующих веществ и заместителей на скорость реакции. Для этого пользуются *корреляционными уравнениями*, устанавливающими соотношение между строением органических соединений и их реакционной способностью по сравнению со стандартным реагентом для данной реакционной серии. Понятие *реакционной серии* означает однотипную реакцию различных соединений в идентичных условиях. Переменным параметром в ней является строение одного из реагентов и положение заместителя в нем. Пример реакционной серии – реакции ацилирования ароматических диаминов диангидридом тетракарбоновой кислоты, а также ряд бимолекулярных реакций гидролиза эфиров замещенных бензойных кислот:

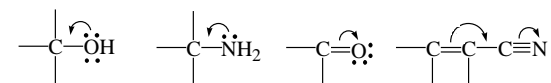


где X – H, CH₃, F, Cl, NO₂ и др.

На относительные скорости реакций в реакционной серии оказывают влияние объем заместителя и эффекты его электронного взаимодействия с реакционным центром (индуктивный эффект, эффект сопряжения и эффект сверхсопряжения – гиперконъюгации). Эти эффекты влияют на величину заряда на реакционном центре, а также на стабильность переходного состояния.

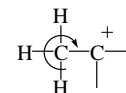
Индуктивное влияние заместителя распространяется вдоль σ -связей молекулы (по цепи), быстро убывая с расстоянием. В зависимости от способности заместителей отталкивать или притягивать электроны σ -связей (по сравнению с атомом водорода) они могут повышать или понижать электронную плотность на реакционном центре (+I-эффект (R, NH₂), –I-эффект (Cl, NO₂, COOH)).

Эффект сопряжения заключается во взаимодействии p -электронов свободной p -электронной пары при π -связи заместителя со свободной орбиталью или p -электроном реакционного центра:



Он проявляется при расположении соответствующих атомов в одной плоскости, мало затухает с расстоянием и приводит к существенному перераспределению электронной плотности молекулы. При сопряжении с p -электронной парой эффект сопряжения снижается с увеличением размера атома (O > F > Cl и т. д.).

Сверхсопряжение (гиперконъюгация) – эффект π, σ -сопряжения, заключающийся во взаимодействии электронов σ -связи с незаполненной или частично заполненной p -орбиталью, существенно увеличивает электронную плотность на реакционном центре, что ускоряет или замедляет реакцию. Сильнее всего проявляется у C–H-связей при соседнем с реакционным центром атоме углерода:



Объем заместителя может влиять на сближение молекул, облегчать или затруднять изменение конфигурации молекулы при образовании активированного комплекса. Это проявляется при близости заместителя к реакционному центру (например, в ортозамещенных ароматических соединениях (рис. 1.4)) – стерический эффект. В случае бимолекулярной реакции это ведет к ее замедлению, а при мономолекулярном распаде облегчает разрыв связи и ускоряет реакцию.

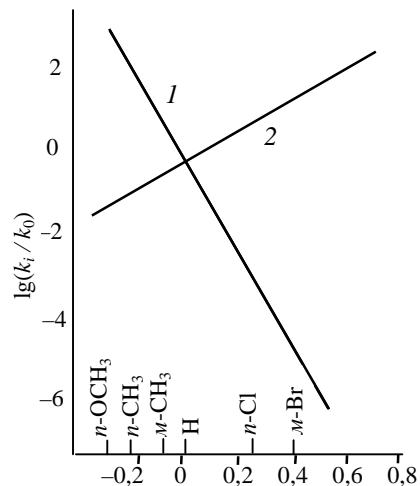


Рис. 1.4. Корреляция констант скоростей по уравнению Гаммета для различных реакционных серий:

1 – бромирование бензола и его производных ($\rho = -12,4$);

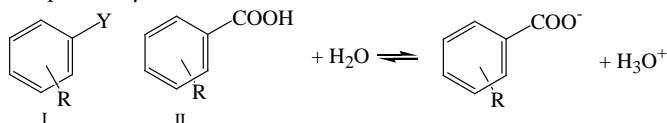
2 – щелочной гидролиз этилбензоатов ($\rho = +3,51$)

Корреляционные уравнения позволяют количественно оценивать перечисленные электронные и пространственные эффекты заместителей.

Корреляционное уравнение Гаммета:

$$\lg(k_i / k_0) = \rho \sigma, \quad (1.18)$$

где k_i – константа скорости (равновесия) реакции ароматического соединения с заместителем R; k_0 – та же константа для соединений с R = H; ρ – константа реакции; σ – константа заместителя. Величина σ оценивается по влиянию заместителей на стандартную реакционную серию – равновесие ионизации бензойных кислот (II) в воде, для которой принято $\rho = 1$:



Реакционная серия диссоциации бензойных кислот в воде при 25°C выбрана как стандартная, при этом $\lg(K_i/K_0) = \sigma$, K_i и K_0 – константы равновесия.

Уравнение Гаммета обычно записывается в виде:

$$\lg k_i = \rho \sigma + \lg k_0. \quad (1.19)$$

Это уравнение позволяет с точностью $\pm 15\%$ рассчитывать кинетические и равновесные параметры многих реакций производных бензола с мета- и пара-заместителями, располагая константами заместителей и величинами ρ , определенными статистически достоверно для нескольких соединений данной реакционной серии.

Корреляционные соотношения для характеристики реакционной способности алифатических соединений описываются уравнениями Тафта

$$\lg(k / k_{\text{CH}_3}) = \rho^* \sigma^*, \quad (1.20)$$

где k и k_{CH_3} – константы скорости или равновесия реакций алифатических соединений – соответственно замещенных и незамещенных; ρ^* – параметр, аналогичный ρ в уравнении Гаммета; σ^* – константа Тафта.

Для соединений с несколькими заместителями

$$\lg(k / k_{\text{CH}_3}) = \rho^* \sum \sigma_i^*, \quad (1.21)$$

причем σ^* линейно связаны с константами σ_1 :

$$\sigma^*(R) = 6,23 \sigma_1(R); \quad (1.22)$$

$$\sigma_1(R) = 0,45 \sigma^*(\text{CH}_2 R).$$

Для учета влияния пространственных эффектов заместителей на реакционную способность алифатических соединений вводятся стерические константы заместителей E_s , определяемые по данным о скоростях кислотного гидролиза сложных эфиров:

$$E_s^c = \lg(k / k_0), \quad (1.23)$$

где k и k_0 – константы скорости соответственно для соединений с заместителем R в ацильной компоненте и для ацетата.

Константы E_s^c определяются объемом заместителей и линейно зависят от их ван-дер-ваальсовых радиусов. Совместный учет влияния электронных и пространственных факторов на реакционную способность алифатических соединений осуществляется при помощи уравнения

$$\lg(k / k_0) = \rho^* \sigma^* + \rho_s E_s^c, \quad (1.24)$$

где ρ_s – параметр, аналогичный по смыслу ρ в уравнении Гаммета.

Значения σ -констант Гаммета приведены в табл. 1.1, а σ^* и E_s^c – в табл. 1.2.

Таблица 1.1

σ -Константы заместителей

Заместитель	Константа ионизации замещенной бензойной кислоты в воде	σ -Константа
<i>n</i> -ОН	$2,62 \cdot 10^{-5}$	-0,370
<i>n</i> -ОСН ₃	$3,56 \cdot 10^{-5}$	-0,268
<i>n</i> -СН ₃	$4,33 \cdot 10^{-5}$	-0,170
<i>m</i> -СН ₃	$5,33 \cdot 10^{-5}$	-0,069
<i>m</i> -, <i>n</i> -Н	$6,6 \cdot 10^{-5}$	0,000
<i>n</i> -F	$7,2 \cdot 10^{-5}$	+0,062
<i>n</i> -Cl	$1,03 \cdot 10^{-4}$	+0,227
<i>m</i> -Br	$1,55 \cdot 10^{-4}$	+0,391
<i>m</i> -NO ₂	$3,50 \cdot 10^{-4}$	+0,710

Таблица 1.2

Индуктивные и стерические константы некоторых заместителей

Заместитель	σ^*	E_s^c
CF ₃	+2,65	–
CHCl ₂	+1,94	–
CH ₂ CF ₃	+0,920	–
H	+0,490	0,32
CH ₃	0	0
C ₂ H ₅	-0,100	-0,38
<i>n</i> -C ₄ H ₉	-0,130	-0,70
C(CH ₃) ₃	-0,300	-2,46

1.5. СТЕХИОМЕТРИЯ И МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС

Первичной основой учения о химических превращениях веществ является стехиометрия. На ней базируются все количественные соотношения при химических реакциях, вывод химических формул и установление уравнений химических реакций.

В технике количества веществ принято выражать через их массу m_i , г, кг или т. При химических реакциях вещества расходуются и образуются в мольных соотношениях, поэтому для материальных расчетов более удобны их мольные количества n_i , моль или кмоль.

Они связаны с массой соотношением

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}, \quad (1.25)$$

где M_i – молекулярная масса.

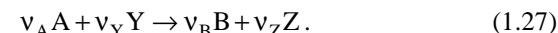
Мольные количества веществ n_i используют для характеристики периодических процессов. В непрерывных условиях (вещества подают и выводят из реактора непрерывно) более приемлемой материальной характеристикой является мольный поток. Для стационарного режима процесса он выражается уравнением

$$F_i = n_i / t, \quad (1.26)$$

где t – время, за которое подают или выводят из реактора n_i молей вещества.

С точки зрения стехиометрии все химические реакции подразделяют на простые и сложные.

Простые реакции, как отмечалось выше, характеризуются тем, что при них протекает единственное необратимое превращение и не образуется иных стабильных продуктов, кроме записанных в уравнении реакции



Для каждой простой реакции характерны следующие равенства:

$$\frac{n_A - n_{A,0}}{\nu_A} = \frac{n_B - n_{B,0}}{\nu_B} = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i} = n; \quad (1.28)$$

$$\frac{F_A - F_{A,0}}{\nu_A} = \frac{F_B - F_{B,0}}{\nu_B} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\nu_i} = F, \quad (1.29)$$

где n_i и $n_{i,0}$, F_i и $F_{i,0}$ – моли или мольные потоки веществ соответственно в любой момент реакции и в исходной смеси.

Величина n (или F) всегда положительна, инвариантна в отношении участников реакции и называется *полнотой реакции*.

Из этих равенств вытекают уравнения материального баланса простых реакций

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i n; \quad F_i = F_{i,0} + \nu_i F. \quad (1.30)$$

Зная начальные условия и n_i (или F_i) для одного из веществ, вычисляют значение n (или F) и затем по уравнениям (1.30) –

мольные количества или потоки всех других веществ.

Мольное соотношение образующихся или расходуемых веществ при простых реакциях постоянно и равно соотношению их стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$n_i - n_{i,0} = \frac{v_i}{v_A}(n_A - n_{A,0}); \quad F_i - F_{i,0} = \frac{v_i}{v_A}(F_A - F_{A,0}). \quad (1.31)$$

В координатах Δn_i (или ΔF_i) – Δn_A (или ΔF_A) для любой простой реакции должна получиться прямая, тангенс угла наклона которой равен v_i / v_A (рис. 1.5). Так можно экспериментально убедиться, что данная реакция – простая, а при неизвестной стехиометрии реакции можно найти соотношение стехиометрических коэффициентов для исходных реагентов или получаемых продуктов.

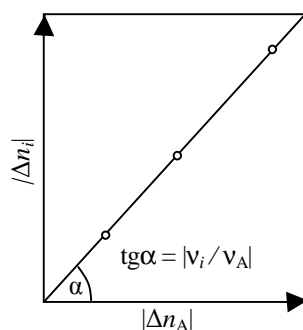


Рис. 1.5. Изменение мольного соотношения веществ при простых реакциях

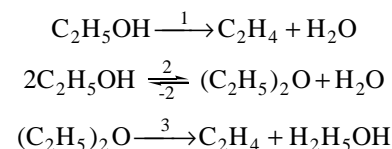
Сложные реакции состоят из ряда простых реакций. К ним относятся реакции:

- 1) $v_A A + \dots \leftrightarrow v_B B + \dots$ – обратимые;
- 2) $v_{A,1} A + \dots \rightarrow v_B B + \dots$, $v_{A,2} A + \dots \rightarrow v_C C + \dots$ – параллельные;
- 3) $v_A A + \dots \rightarrow v_B B + \dots \rightarrow v_C C + \dots$ – последовательные;
- 4) более сложные системы – сочетания этих трех типов сложных реакций.

Среди веществ, участвующих в сложных реакциях, различают исходные реагенты и продукты. Один из исходных реагентов обычно основной (более дорогостоящий или определяющий основную схему превращений) – реагент А. Из продуктов реакции один – целевой, ради которого реализуется весь процесс, – продукт В. Остальные

продукты реакции называют побочными. Соответственно реакция образования целевого продукта называется *целевой*, а остальные – *побочными*.

При анализе известной системы сложных реакций прежде всего необходимо определить число стехиометрически независимых превращений. Их уравнения нельзя получить комбинацией уравнений других реакций (сложением, вычитанием, умножением стехиометрических коэффициентов на постоянные множители). Это достигается последовательным исключением стехиометрически зависимых реакций. Например, при обратимом превращении уравнение обратной реакции можно получить, умножив на минус единицу уравнение прямой реакции; значит, в этом случае имеется только одно независимое превращение. В системе сложных реакций дегидратации этанола



исключив реакцию –2 (как обратную второй) и реакцию 3, уравнение которой можно получить вычитанием уравнения 2 из уравнения 1, определяем, что система имеет лишь две независимые реакции.

В более сложных случаях для определения числа, стехиометрически независимых превращений используют методы матричной алгебры, составляя стехиометрическую матрицу, строки и столбцы которой соответствуют определенным веществам и реакциям. Ранг стехиометрической матрицы равен числу независимых реакций.

Одновременно с числом независимых реакций определяют равное ему число *ключевых веществ*, по которым можно полностью охарактеризовать материальный баланс системы. В простой реакции ключевое вещество только одно. В сложных системах выбор независимых реакций и ключевых веществ взаимосвязан и определяется тем, чтобы в каждой независимой реакции участвовало хотя бы одно ключевое вещество и в то же время выбранные ключевые вещества участвовали бы только в одной или в некотором минимуме независимых реакций. Так, для дегидратации этанола выгодно выбрать

в качестве независимых реакций реакции 1 и 2, а в качестве ключевых веществ – этилен и диэтиловый эфир. Выбор ключевых веществ зависит также от простоты и точности их аналитического определения.

После анализа сложной системы превращений, выбора независимых реакций и ключевых веществ проводят ее материальный расчет. Для каждой из независимых реакций можно записать уравнения полноты реакции:

$$\frac{\Delta n_{ij}}{v_{ij}} = n_j; \quad \frac{\Delta F_{ij}}{v_{ij}} = F_j, \quad (1.32)$$

где i – вещество, j – реакция. Тогда, имея в виду, что каждое из веществ может участвовать в нескольких реакциях ($\Delta n_i = \sum \Delta n_{ij}$), получим:

$$n_i = n_{i,0} + \sum v_{ij} n_j; \quad F_i = F_{i,0} + \sum v_{ij} F_j. \quad (1.33)$$

Зная начальные условия и n_i (или F_i) для ключевых веществ, находим вначале полноту реакций n_j (или F_j) и затем полный состав реакционной массы. Отметим, что при обратимых реакциях с единственным независимым превращением и одним ключевым веществом справедливы уравнения баланса, выведенные ранее для простых реакций, в том числе соотношения, иллюстрированные на рис. 1.5.

При балансовых опытах или подведении фактического материального баланса установки обычно наблюдается небольшое расхождение между суммами взятых и полученных веществ. Это объясняется неточностью анализов и неучтенными потерями.

Степень конверсии – доля прореагировавшего исходного реагента относительно его начального количества:

$$X_A = \frac{m_{A,0} - m_A}{m_{A,0}} = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} = \frac{F_{A,0} - F_A}{F_{A,0}}. \quad (1.34)$$

Степень конверсии может меняться от 0 до 1, но ее выражают и в процентах, умножая правые части уравнения (1.34) на 100. Обычно степень конверсии определяют по основному исходному реагенту А, но ее можно аналогично записать и для других реагентов: например,

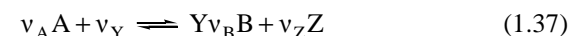
$$X_Y = \frac{n_{Y,0} - n_Y}{n_{Y,0}}. \quad (1.35)$$

В разных процессах химической технологии степень конверсии изменяется от 4–5 почти до 100%. Из предыдущего уравнения следует:

$$n_A = n_{A,0}(1 - X_A); \quad F_A = F_{A,0}(1 - X_A); \quad (1.36)$$

$$dn_A = -n_{A,0}dX_A; \quad dF_A = -F_{A,0}dX_A. \quad (1.37)$$

Для простых и обратимых реакций, когда имеются единственное независимое превращение и одно ключевое вещество, степень конверсии – достаточная характеристика материального баланса: зная $n_{i,0}$ ($F_{i,0}$) и X_A , можно рассчитать F_A , n (F) и затем все n_i (F_i). Кроме того, для любой простой или обратимой реакции



можно вывести зависимость n_i (F_i) от $n_{A,0}$ ($F_{A,0}$) и степени конверсии основного реагента X_A :

$$F_B = F_{B,0} + \frac{v_B}{v_A}(F_A - F_{A,0}) = F_{B,0} + \frac{v_B}{|v_A|} F_{A,0} X_A; \quad (1.38)$$

$$n_B = n_{B,0} + \frac{v_B}{|v_A|} n_{A,0} X_A; \quad (1.39)$$

$$F_Z = F_{Z,0} + \frac{v_Z}{|v_A|} F_{A,0} X_A; \quad (1.40)$$

$$n_Z = n_{Z,0} + \frac{v_Z}{|v_A|} n_{A,0} X_A; \quad (1.41)$$

$$F_Y = F_{Y,0} + \frac{v_Y}{v_A}(F_A - F_{A,0}) = F_{Y,0} - \frac{v_Y}{v_A} F_{A,0} X_A; \quad (1.42)$$

$$n_Y = n_{Y,0} - \frac{v_Y n_{A,0} X_A}{v_A}, \quad (1.43)$$

где $|v_A|$ – абсолютное значение стехиометрического коэффициента при А.

Для сложных реакций, имеющих более одного ключевого вещества, степень конверсии показывает только долю превращенного реагента, но не дает представления о направлениях его превращения, которое определяется селективностью и выходом.

Селективность – доля (или процент) превращенного исходного реагента, израсходованная на образование данного продукта. При этом

учитывают только химические превращения в реакторе, исключая иные потери веществ (кроме их расходования на образование побочных продуктов), т.е. селективность можно определить как отношение количества полученного продукта к его теоретическому количеству, которое могло бы образоваться из превращенного реагента при отсутствии побочных реакций и потерь. Теоретическое количество можно рассчитать по суммарной реакции образования данного продукта из исходных реагентов:

$$(n_i - n_{i,0})_{\text{теор}} = -\frac{v_{i'}}{v_{A'}}(n_A - n_{A,0}) = \frac{v_{i'}}{|v_{A'}|} n_{A,0} X_A. \quad (1.44)$$

Тогда выражение для селективности Φ имеет вид:

$$\Phi_i^A = \frac{\frac{n_i - n_{i,0}}{\frac{v_{i'}}{|v_{A'}|} n_{A,0} X_A}}{\frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{v_{i'}}{|v_{A'}|} F_{A,0} X_A}}, \quad (1.45)$$

где Φ_i^A – селективность для продукта i по основному реагенту A ; $v_{i'}, v_{A'}$ – стехиометрические коэффициенты в уравнении, не совпадающем с соответствующей простой реакцией. Если исходное вещество является единственным или известно, по какому из реагентов определяется селективность, индекс A (или Y) может быть опущен.

В последнем уравнении член

$$\frac{\frac{n_i - n_{i,0}}{v_{i'}}}{\frac{|v_{A'}|}{v_{i'}}} = \frac{|v_{A'}|}{v_{i'}} (n_i - n_{i,0}) \quad (1.46)$$

соответствует количеству исходного реагента, израсходованному на образование данного ключевого вещества. Сумма их для всех ключевых веществ будет равна $F_{A,0} X_A$, откуда

$$\sum \Phi_i^A = 1. \quad (1.47)$$

Селективность по целевому продукту показывает долю полезно использованного сырья; она является важной характеристикой катализаторов, условий проведения процесса и типа реакторов. На практике селективность по целевому продукту изменяется от 50–60

до 100%. Повышение селективности – одна из важнейших задач химической технологии.

Выход – понятие неоднозначное. Иногда под ним понимают абсолютное количество полученного продукта (г, кг, моль и кмоль), но выход выражают и в долях единицы или в процентах на взятое сырье. Выход применяют для характеристики систем разного масштаба – только реакционного аппарата (*химический выход*), какого-либо узла производства или технологической схемы в целом, когда учитывают не только расход сырья на химические реакции, но и различные потери (*технологический выход*).

Химический выход равен мольному количеству полученного продукта i , отнесенному к его теоретическому количеству. Так, выражение для выхода при $X_A = 1$:

$$x_i^A = \frac{n_i - n_{i,0}}{\frac{v_{i'}}{|v_{A'}|} n_{A,0}} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{v_{i'}}{|v_{A'}|} F_{A,0}}. \quad (1.48)$$

Выход можно рассчитывать и по второму реагенту (x_i^Y).

Выход равен произведению селективности на степень конверсии:

$$x_i^A = \Phi_i^A X_A. \quad (1.49)$$

При этом сумма выходов ключевых веществ по основному реагенту A равна степени конверсии этого реагента:

$$\sum x_i^A = \sum \Phi_i^A X_A = X_A. \quad (1.50)$$

Таким образом, мольные количества или потоки продуктов можно выразить через их выходы:

$$n_i = n_{i,0} + \frac{v_{i'}}{|v_{A'}|} n_{A,0} x_i^A; \quad (1.51)$$

$$F_i = F_{i,0} + \frac{v_{i'}}{|v_{A'}|} F_{A,0} x_i^A; \quad (1.52)$$

$$dn_i = \frac{v_{i'}}{|v_{A'}|} n_{A,0} dx_i^A; \quad (1.53)$$

$$dF_i = \frac{v_i'}{[v_{A'}]} F_{A,0} dx_i^A. \quad (1.54)$$

Полученные уравнения широко используются в химической кинетике и при расчете реакторов. При расчете материальных балансов процесса все исходные данные или их часть (за исключением $n_{i,0}$ или $F_{i,0}$) могут быть заданы безразмерными характеристиками – степенью конверсии, селективностью или выходом. Тогда, используя выведенные уравнения, можно рассчитать мольные количества или потоки всех веществ и составить таблицу материального баланса.

Концентрация для периодических и непрерывных процессов определяется как отношение мольного количества (мольного потока) вещества к объему V (к объемному потоку W), в котором равномерно распределено данное вещество:

$$C_i = n_i / V; \quad C_i = F_i / W. \quad (1.55)$$

При этом объем V (в литрах или кубических метрах) и объемный поток W (в литрах или кубических метрах в секунду, минуту или час) особенно для газофазных реакций необходимо привести к давлению и температуре в реакторе, учитывая объем всех компонентов системы, в том числе разбавителей.

Часто объем или объемный поток остаются постоянными во время реакции, что типично для жидкофазных процессов, а для газофазных встречается в тех случаях, когда реакция протекает при постоянных общем давлении и температуре без изменения числа молей веществ или без промежуточного разбавления смеси. Для таких процессов справедливы концентрационные формы всех выведенных ранее уравнений баланса и формул для расчета безразмерных характеристик реакций, т. е. в эти уравнения можно вместо n_i (F_i) подставлять C_i .

Для идеальных газов их концентрации пропорциональны парциальным давлениям ($P_i = C_i RT$), и, следовательно, те же уравнения подходят и для парциальных давлений веществ. При этом последние являются более удобной характеристикой состояния газа, так как при постоянном общем давлении они, в отличие от концентраций, не зависят от температуры.

Более сложные соотношения существуют для реакций, которые

протекают с изменением объема. При жидкофазных процессах – при поглощении какого-либо газа жидкостью или при разложении жидкого вещества с образованием летучих продуктов – объем жидкой фазы в любой момент реакции находят с помощью коэффициента изменения объема ε по уравнению

$$V = V_0(1 + \varepsilon z), \quad (1.56)$$

где V_0 – начальный объем, а z – некоторая функция, от которой зависит изменение объема (например, степень конверсии или число присоединившихся молей газа). При этом коэффициент изменения объема определяется по уравнению

$$\varepsilon = (V_{z=1} - V_0) / V_0 \quad (1.57)$$

и является положительным при увеличении объема смеси во время реакции и отрицательным при его уменьшении. Текущая концентрация вещества равна:

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{V_0(1 + \varepsilon z)}. \quad (1.58)$$

Для газообразного состояния веществ ε зависит от начального и конечного числа молей смеси:

$$\varepsilon = \frac{\sum F_{\text{кон}} - \sum F_{\text{нач}}}{\sum F_{\text{нач}}}. \quad (1.59)$$

1.6. ОСНОВЫ КИНЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Для решения многих задач химической науки и технологии необходимо знать закономерности, определяющие протекание процесса в пространстве и времени. Они устанавливаются при его экспериментальном исследовании. Вначале проводят обобщение литературных данных о получении данного продукта или о подлежащем изучению процессе. При технологической направленности исследования на основании этого выбирают метод синтеза, основанный на сопоставлении себестоимости и

доступности сырья, выхода и селективности по целевому продукту и т. д.

На следующем этапе выбирают способ проведения реакции (в газовой или жидкой фазе), растворители или разбавители, вторые реагенты (если возможно их варьирование), инициаторы, гомогенные или гетерогенные катализаторы и т. д. Обычно на этом же этапе приближенно

оценивают область изменения параметров (концентрация, давление, температура), при которой получаются удовлетворительные результаты процесса; идентифицируют все образующиеся продукты (в том числе микропримеси); ставят балансовые опыты для подведения материального баланса реакции.

Затем проводят исследования, при которых варьируют параметры процесса и определяют их влияние на его результаты (выход, селективность). Проводят количественную обработку с целью поиска математических уравнений, позволяющих найти оптимальные условия процесса, моделирования и расчета реакторов.

Одним из методов количественного описания исследуемого процесса является кинетический метод, используемый как для обоснования механизма реакций, так и для расчета химических реакторов, моделирования и оптимизации протекающих в них процессов.

1.6.1. Моделирование химических реакторов.

Основные понятия

В ходе химико-технологического процесса химическому превращению подвергаются разнообразные вещества, обладающие различными физико-химическими свойствами. Разнообразна и сама природа взаимодействия. Естественно, что этому многообразию соответствует многообразие химических реакторов. Хотя конструкция аппарата и влияет на степень конверсии (превращения) и селективность (избирательность) процесса, сущность этого влияния определяется не собственно конструкцией, а взаимосвязью физических и химических факторов, необходимой для успешного протекания химических реакций. Конструкция же аппарата является только средством воздействия на эту взаимосвязь путем изменения скорости отдельных физических и химических стадий процесса.

Таким образом, реактор, являющийся обычно важнейшим элементом технологической схемы производства, должен обеспечить определенные (оптимальные) параметры для осуществления химического превращения.

1.6.2. Гидродинамическая модель химического реактора

Структура математической модели любого процесса химической технологии, в котором происходит перемещение жидкости и газов, определяется, прежде всего, гидродинамическими параметрами потока движущейся среды.

Гидродинамические параметры проявляются в характере распределения времени пребывания частиц потока в рассматриваемой системе. Этот характер распределения основан на статистических закономерностях и выявляется по виду сигнала, проходящего через систему.

Функция распределения частиц по времени пребывания является важнейшей характеристикой химического реактора. В ряде случаев от функции распределения зависят селективность процесса по целевому продукту, конверсия сырья, а также устойчивость или параметрическая чувствительность процесса.

Наибольшее распространение получили две модели реактора – модель идеального вытеснения (с одинаковым для всех частиц временем пребывания) и модель идеального смешения, в которой предполагается мгновенное перемешивание входных потоков с реакционной массой, находящейся в реакторе.

Для модели идеального вытеснения распределение частиц во времени пребывания описывается экспоненциальной функцией.

При проведении химических процессов исходные продукты на различных стадиях, кроме стадии собственно химического превращения, подвергаются смешению, участвуют в процессах растворения, переноса в зону реакции, нагреваются и т. д. Подавляющее большинство химико-технологических процессов происходит в несколько стадий, но, как правило, одна из стадий является самой «медленной» и определяет скорость всего процесса. Поэтому выявление и интенсификация *лимитирующих стадий* является важной задачей при разработке и проектировании химико-технологического процесса и, в частности, химического реактора.

1.6.3. Скорость превращения веществ, скорость реакций и кинетические уравнения

В гомогенных процессах скорость превращения любого вещества определяется как производная количества вещества по времени в единице реакционного объема:

$$r_i = \frac{dn_i}{Vdt}. \quad (1.60)$$

В таких уравнениях количество вещества можно брать в любых единицах массы, в том числе и в молях; время выражают в секундах или минутах, а объем в литрах. При решении технических задач употребляют также киломоли, кубические метры и часы. Размерность скорости для гомогенных реакций такова:

$$\frac{\text{моль (или кмоль)}}{\text{л (или м}^3\text{)} \cdot \text{с (мин или ч)}}.$$

При постоянном реакционном объеме его можно ввести под знак дифференциала и получить концентрационное выражение скорости превращения вещества:

$$r_i = \left(\frac{dC_i}{dt} \right)_{V=\text{const}}. \quad (1.61)$$

Для гетерогенно-каталитических процессов, где химические реакции протекают на поверхности катализатора, которая в большинстве случаев неизвестна, скорость превращения вещества обычно относят к единице массы катализатора (m_k):

$$r_i = \frac{dn_i}{m_k dt}. \quad (1.62)$$

Размерность скорости для гетерогенно-каталитических процессов такова:

$$\frac{\text{моль (или кмоль)}}{\text{г (или кг)} \cdot \text{с (мин или ч)}}.$$

Следует отметить, что выражения (1.60), (1.61), (1.62) для определения скоростей превращения веществ относятся к

периодическим условиям, когда количества их изменяются во времени.

При непрерывных процессах в стационарных условиях скорости превращения веществ определяют как производные их мольных потоков по реакционному объему V (для гомогенных реакций) или по массе катализатора m_k (для гетерогенно-каталитических реакций):

$$r_i = \frac{dF_i}{dV}; \quad r_i = \frac{dF_i}{dm_k}. \quad (1.63)$$

Поскольку F_i измеряют в молях (или киломолях) в единицу времени, то размерность этих скоростей совпадает с размерностями скоростей превращения веществ в периодических условиях.

Ранее мы видели, что для каждой простой реакции справедливо соотношение, которое в дифференциальной форме можно представить так:

$$\frac{dn_A}{v_A} = \frac{dn_B}{v_B} = \frac{dn_i}{v_i} = dn; \quad \frac{dF_A}{v_A} = \frac{dF_B}{v_B} = \frac{dF_i}{v_i} = dF. \quad (1.64)$$

Разделив эти равенства на Vdt , $m_k dt$, dV или dm_k , получим:

$$\frac{r_A}{v_A} = \frac{r_B}{v_B} = \frac{r_i}{v_i} = r. \quad (1.65)$$

В отличие от скорости превращения веществ r_i , величина r всегда положительна. Это и есть скорость химической реакции, связанная со скоростью превращения веществ при простых реакциях соотношением

$$r_i = v_i r. \quad (1.66)$$

Скорость превращения расходуемых веществ (реагентов) отрицательна, а скорость образования продуктов положительна.

Для сложной системы превращений каждая из составляющих простых реакций имеет некоторую скорость r_j , которая связана с количеством или мольным потоком превращающихся по этой реакции веществ n_{ij} или F_{ij} и полной реакцией n_j или F_j выражениями

$$r_j = \frac{dn_{ij}}{v_{ij}Vdt} = \frac{dn_j}{Vdt} = \frac{dF_{ij}}{v_{ij}dV} = \frac{dF_j}{dV}; \quad (1.67)$$

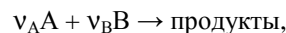
$$r_j = \frac{dn_{ij}}{v_{ij}m_k dt} = \frac{dn_j}{m_k dt} = \frac{dF_{ij}}{v_{ij}dm_k} = \frac{dF_j}{dm_k}, \quad (1.68)$$

где v_{ij} – стехиометрический коэффициент вещества i при простой реакции j , взятый с соответствующим знаком. Из уравнений (1.67), (1.68) видно, что скорости реакций есть соответствующие производные полноты реакций. Как последние при расчете материальных балансов рассчитывают по изменениям количеств веществ, так и о скоростях реакций судят по аналитически определенным скоростям превращения веществ.

В сложных системах реакций каждое вещество может образовываться или расходоваться по нескольким простым реакциям, и общая скорость его превращения будет связана со скоростью соответствующих реакций уравнением

$$r_i = \sum v_{ij}r_j. \quad (1.69)$$

Константа скорости реакции – коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении химической реакции, выражающий зависимость скорости реакции r от концентрации каких-либо компонентов реакционной смеси. Для бимолекулярных реакций типа



протекающих при постоянном объеме, согласно закону действующих масс

$$r = k[A]^{v_A}[B]^{v_B}, \quad (1.70)$$

где k – константа скорости, численно $k = r$ при $[A] = [B] = 1$ моль/л; v_A и v_B – стехиометрические коэффициенты реагирующих веществ А и В. Для мономолекулярных реакций константа скорости имеет размерность $[c^{-1}]$, для бимолекулярных – $[л/моль \cdot c]$, для тримолекулярных – $[л^2/моль^2 \cdot c]$. Кроме истинной константы скорости часто имеют дело с эффективной константой скорости $k_{эф}$ в рассматриваемом эксперименте.

Так, если бимолекулярная реакция между А и В происходит при большом избытке вещества В и концентрация [В] практически

не меняется, кинетическое уравнение реакции может быть записано в виде:

$$r = k[A]^{v_A}[B]^{v_B} = k_{эф}[A]^{v_A}. \quad (1.71)$$

Для сложных реакций, которые протекают в несколько стадий, часто скорость реакции не может быть представлена в виде простой пропорциональной зависимости скорости реакции от концентрации реагентов и выражается более сложным уравнением:

$$r = k'[A][B](1 + k''[B])^{-1}, \quad (1.72)$$

где k' и k'' называют коэффициентами в уравнении для скорости реакции. Если скорость сложной реакции может быть выражена через произведение концентраций реагентов, то коэффициент пропорциональности k называют коэффициентом скорости или эффективной константой скорости.

Значения константы скорости изменяются с температурой в широких пределах (для бимолекулярных реакций от 10^{10} до 10^{-10} л/моль·с).

Константа скорости – фундаментальная кинетическая характеристика реакции в данных условиях (фаза, среда, температура, давление), не зависящая от концентраций реагентов.

Константы скорости изменяются с температурой по уравнению Аррениуса

$$k_j = \kappa_{j,0} e^{-E/RT}, \quad (1.73)$$

где $\kappa_{j,0}$ и E – предэкспоненциальный множитель и энергия активации реакции.

Константы равновесия и адсорбции связаны с температурой дифференциальным уравнением

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \quad (1.74)$$

которое в небольшом интервале температур и постоянстве теплоемкостей веществ интегрируется и дает уравнения

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad K_T = K_0 e^{-\Delta H/RT}, \quad (1.75)$$

где ΔH – энтальпия, а K_0 – постоянная интегрирования, не имеющая физического смысла.

Следовательно, температура влияет на скорость реакции – от

температуры зависят константы кинетического уравнения. Различные постоянные этого уравнения называют *параметрами химической реакции* (k , $\kappa_{j,0}$, E_j , K_j и др.) и обозначают через θ_j . Внешние факторы, влияющие на скорость (концентрации или парциальные давления, температура), называют *параметрами химического процесса*, определяющими условия его проведения. Тогда можно записать выражение для скорости реакции в общем виде:

$$r_j = f[\theta_j, C_i(P_i), T]. \quad (1.76)$$

Концентрационный вид этого уравнения может быть разным в зависимости от механизма реакций, материального баланса веществ и т. д. В расшифрованном виде его называют кинетическим уравнением простой реакции.

Уравнение для скорости превращения вещества имеет вид:

$$r_i = \frac{dn_i}{Vdt} = \frac{dn_i}{m_k dt} = \frac{dF_i}{dV} = \frac{dF_i}{dm_k} = \sum v_{i,j} f[\theta_j, C_i(P_i), T]. \quad (1.77)$$

В дифференциальной форме это уравнение описывает изменение количества вещества в зависимости от параметров реакции и условий процесса.

Совокупность таких уравнений для всех ключевых веществ – *кинетическая модель* процесса в стационарных условиях его проведения. Нахождение этих уравнений является задачей кинетического исследования. Его основные этапы:

- 1) проведение эксперимента;
- 2) выдвижение гипотезы о механизме реакций и построение кинетических уравнений (модели) на основе этого механизма;
- 3) обработка результатов эксперимента по этим уравнениям.

В действительности этапы кинетического исследования перекрываются. Так, уже перед экспериментом полезно иметь представления о механизме реакций. Это позволяет лучше спланировать опыты и сократить сроки исследования.

1.7. МЕТОДИКА КИНЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ

Ответственный этап исследования состоит в разработке

экспериментальной установки и методики его проведения, обеспечивающих достаточную точность и воспроизводимость опытов (выбор и проверка работы реакционного аппарата, регулирующих и измерительных приборов, способов анализа реакционной массы и т. д.). Воспроизводимость зависит также от качества и стабильности свойств применяемых реагентов, растворителей и катализаторов. Поэтому их качество и способы очистки надо обязательно контролировать и поддерживать постоянными во время опытов. Желательно иметь какой-то базовый опыт и периодически повторять его, чтобы убедиться в воспроизводимости экспериментальных данных.

Воспроизводимость результатов процесса, т. е. найденных экспериментально концентраций веществ C_i или их выходов x_i , оценивают путем постановки параллельных опытов по *дисперсии воспроизводимости*. Если все параллельные опыты проведены при одних и тех же условиях, дисперсию воспроизводимости находят по уравнению

$$s_i^2 = \frac{\sum_{m=1}^m (C_{i,cp} - C_i)^2}{m-1} \quad \text{или} \quad s_i^2 = \frac{\sum_{m=1}^m (x_{i,cp} - x_i)^2}{m-1}, \quad (1.78)$$

где $C_{i,cp}$ и $x_{i,cp}$ – среднее арифметическое от найденных C_i или x_i ; m – число параллельных опытов. Если параллельные опыты проводились при неодинаковых условиях, то дисперсию воспроизводимости рассчитывают по уравнению

$$s_i^2 = \frac{\sum_{p=1}^p \sum_{m=1}^{m_i} (C_{i,cp} - C_i)^2}{m-p} \quad \text{или} \quad s_i^2 = \frac{\sum_{p=1}^p \sum_{m=1}^{m_i} (x_{i,cp} - x_i)^2}{m-p}, \quad (1.79)$$

где m – общее число параллельных опытов, m_i – число их в каждой серии, p – число находимых из опытов средних значений концентраций или выходов, а двойное суммирование квадратов отклонений проводится для каждой серии параллельных опытов в зависимости от значений $C_{i,cp}$ или $x_{i,cp}$.

Чтобы найти кинетические уравнения, необходимо варьировать все параметры, которые могут влиять на скорость: начальные концентрации (парциальные давления) всех реагентов (а нередко и продуктов реакции, которые могут ее автокатализировать или тормозить), концентрацию катализатора, температуру, а также временные характеристики процесса

(длительность реакции или так называемое условное время контакта). Обычно наиболее сложной задачей является нахождение концентрационной формы уравнений скорости (1.76). Она упрощается, если каждый опыт проводится в изотермических условиях, когда параметры θ_j постоянны. С этой же целью проводят большие серии опытов при одной предварительно подобранной температуре, но с варьированием всех остальных параметров. Найдя по этим данным кинетические уравнения и проведя уже меньшее число опытов при двух – четырех других температурах, находят зависимость параметров реакции (θ_j) от температуры по уравнениям типа уравнений Аррениуса.

При варьировании параметров часто применяют так называемый однофакторный эксперимент, когда в сериях опытов изменяют попеременно только один параметр при постоянстве остальных. В более простых случаях для сокращения числа опытов можно использовать и многофакторный эксперимент, когда сразу варьируют два или более параметра.

Поиск кинетических уравнений упрощается при изучении процесса в реакционных аппаратах, обеспечивающих наиболее простую связь между результатами процесса и варьируемыми параметрами. К ним относятся реакторы с идеальным режимом (структурой) потока реакционной смеси: реакторы идеального или полного смешения (периодический и непрерывный) и реакторы идеального вытеснения (непрерывный).

1.7.1. Идеальный периодический реактор и исследование кинетики в периодических условиях

Условием идеальности периодического реактора (рис. 1.6, а) является отсутствие градиента концентраций и температур по его объему ($dC_i / dV = dT / dV = 0$). Это достигается только при достаточно интенсивном перемешивании. Кроме того, предполагается мгновенная загрузка компонентов смеси или последнего из них, при добавлении которого сразу начинается реакция и фиксируется ее нулевое время.

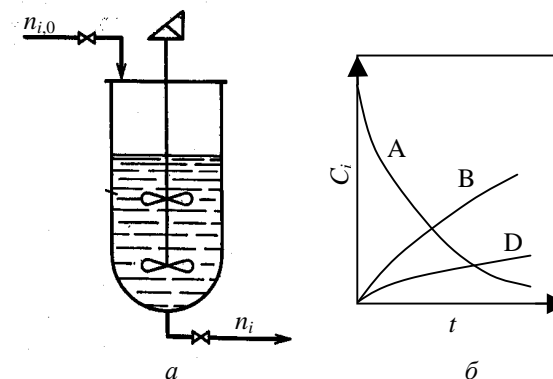


Рис. 1.6. Схема (а) и концентрационные кривые (б) идеального периодического реактора

В периодическом реакторе концентрации веществ изменяются только во времени (рис. 1.6, б), а в каждый данный момент концентрации и скорости постоянны по его объему. Это позволяет составить материальный баланс по любому веществу за бесконечно малый промежуток времени ($dn_i = Vr_i dt$) и получить после интегрирования от 0 до t , когда количество вещества изменяется от $n_{i,0}$ до n_i , следующее общее уравнение идеального периодического реактора:

$$t = \int_{n_{i,0}}^{n_i} \frac{dn_i}{Vr_i}. \quad (1.80)$$

Если реакционный объем остается постоянным, то $dn_i = VdC_i$. Это дает концентрационную форму уравнения:

$$t_{V=\text{const}} = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i}. \quad (1.81)$$

В случае гетерогенно-каталитической реакции из дифференциального уравнения баланса ($dn_i = m_k r_i dt$) получаем

$$t = \frac{1}{m_k} \int_{n_{i,0}}^{n_i} \frac{dn_i}{r_i}, \quad (1.82)$$

а при постоянстве объема во время реакции – концентрационную

форму уравнения:

$$t_{V=\text{const}} = \frac{1}{m_k/V} \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i}, \quad (1.83)$$

где m_k/V – масса катализатора в единице объема смеси за вычетом объема, занимаемого катализатором (концентрация катализатора).

Уравнения (1.82)–(1.83) показывают, что в периодических условиях экспериментально определяемыми результатами процесса являются так называемые текущие концентрации веществ C_i , а варьировать необходимо, кроме начальных концентраций всех веществ и температуры (они влияют на вид уравнений (1.80)–(1.83) в скрытой форме через r_i), временем реакции, а для гетерогенно-каталитических процессов – величиной m_k/V .

Периодические условия используют для кинетического исследования жидкофазных реакций. Реактором служит колба или автоклав с мешалкой, помещаемые в термостат, с помощью которого поддерживается нужная температура (обычно с точностью $\pm(0,1-0,2)^\circ\text{C}$). Аппарат снабжен устройствами для загрузки компонентов смеси (воронками), термометром и, если нужно, обратным холодильником и пробоотборником. Чаще всего после начала реакции в точно фиксированное по секундомеру время отбирают пробы реакционной массы, быстро прекращают в них реакцию и анализируют состав (титрованием, спектральным или хроматографическим методом). При этом в смеси необходимо определять по меньшей мере столько же ключевых веществ, сколько в данной системе имеется независимых реакций. Существуют и способы наблюдения за ходом реакции без отбора проб, например по давлению паров, по изменению объема, циркуляцией жидкости через специальную ячейку, где снимаются спектральные

данные, и т. д. Следует отметить, что периодические условия изучения кинетики наименее трудоемки – за один опыт получают ряд экспериментальных точек при разном времени реакции. Результаты сводят в таблицу экспериментов, где сопоставляются варьируемые параметры и найденные текущие концентрации веществ. Их изображают также графически в виде кинетических кривых в координатах $C_i - t$ (см. рис. 1.6, б).

1.7.2. Реактор идеального вытеснения

и кинетическое изучение процесса в потоке

Реактор идеального вытеснения (рис. 1.7, а) является идеализированной моделью непрерывно действующих аппаратов вытеснения, в которых реакционная масса движется вдоль оси, «вытесняя» последующие слои. Условие его идеальности состоит в том, что каждый элемент потока в данном поперечном сечении аппарата движется вдоль оси с одинаковой линейной скоростью (поршневой режим). Это предполагает отсутствие торможения потока стенками или насадкой, а также отсутствие диффузионных явлений, из которых наиболее значительно продольное (или обратное) перемешивание. При стационарном режиме работы, т. е. при постоянстве скорости подачи и состава исходной смеси, а также условий теплообмена, каждый элемент потока пребывает в таком реакторе в течение одинакового времени, а концентрации и температура в каждом поперечном сечении остаются постоянными. При этом в отличие от периодического реактора концентрации веществ изменяются не во времени, а по длине аппарата (рис. 1.7, б). Это позволяет составить уравнение материального баланса для бесконечно малого элемента объема, поперечного потоку реагентов ($dF_i = r_i dV$), и после интегрирования от 0 до V , когда мольный поток любого из веществ меняется от $F_{i,0}$ до F_i , получить общее уравнение

$$V = \int_{F_{i,0}}^{F_i} \frac{dF_i}{r_i}. \quad (1.84)$$

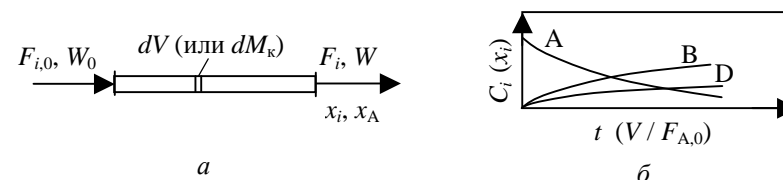


Рис. 1.7. Схема (а) и концентрационные кривые (б) реактора идеального вытеснения

Если на рис. 1.7, а W_0 представляет собой объемный поток всей реакционной смеси (объем / время), приведенной к температуре и давлению в реакторе, то при постоянстве объема смеси во время реакции имеем $F_i = W_0 C_i$ и $dF_i = W_0 dC_i$, что позволяет получить концентрационную форму уравнения:

$$\left(\frac{V}{W_0} = \tau_{\text{ист}} \right)_{W=\text{const}} = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i}. \quad (1.85)$$

В нем отношение V / W_0 имеет размерность времени и при отсутствии насадки в реакторе или за вычетом ее объема равно истинному времени контакта. Очевидно, что в этом случае уравнения для периодического реактора и реактора идеального вытеснения полностью совпадают.

Иногда (особенно в технологии) используют такую характеристику процесса, как *объемная скорость* (u). Если ее выражать по объему всей поступающей смеси, приведенному к условиям в реакторе, то $u = W_0 / V$, т. е. объемная скорость равна объемной нагрузке единицы реакционного объема в единицу времени. Тогда при неизменности объема смеси во время реакции $u = \tau_{\text{ист}}^{-1}$. Объемную скорость применяют и для характеристики гетерогенно-каталитических процессов, относя ее к насыпной массе катализатора.

Реакторы идеального вытеснения применяют для кинетического исследования реакций в потоке, особенно для газофазных процессов, в том числе гетерогенно-каталитических. К условиям идеального вытеснения близки аппараты большой длины и малого диаметра при турбулентном движении газа. Поэтому реактор изготавливают в виде трубки (которую можно заполнять катализатором) или змеевика, имеющих карманы для термопар. Газообразные вещества подают в аппарат из баллонов или газометров, точно регулируя и изменяя скорость их потока. Жидкие вещества вводят при помощи микронасосов или градуированных дозаторов разного типа. Все компоненты смешивают и предварительно испаряют или подогревают до температуры реакции (прежде чем подать в реактор). Поскольку теплопередача от газа к стенке малоинтенсивна, особенно при наличии гетерогенного катализатора, большое значение имеет организация теплообмена, гарантирующая постоянство температуры по длине и диаметру реактора. Этого достигают, помещая реактор в термостат или баню с псевдооживленным слоем песка, а также при помощи электрообогрева.

Для реакций с большим выделением или поглощением тепла целесообразно применять трубки малого диаметра, разбавлять гетерогенный катализатор инертной насадкой и т. д. В этом типе

реактора допускается регулирование температуры с пониженной точностью – до $\pm(1-2)^\circ\text{C}$ (из-за трудностей с теплообменом).

Перед началом каждого опыта через реактор необходимо пропускать от 3 до 5 объемов смеси заданного состава, чтобы в аппарате установился стационарный режим. Затем накапливают пробу продуктов и анализируют ее тем или иным методом, начиная следующий опыт при других параметрах процесса. Каждый опыт дает только одну экспериментальную точку, обуславливая большую длительность и трудоемкость исследования по сравнению с периодическими условиями. При этом варьируют те же параметры, но вместо времени изменяют условное время контакта ($V / F_{A,0}$ или $m_k / F_{A,0}$). Условное время контакта – это величина, обратная мольной нагрузке единицы объема реактора по основному реагенту в единицу времени.

Экспериментальные данные сводят в таблицы или представляют их в виде кинетических кривых в координатах $x_i^A - V / F_{A,0}$ или $m_k / F_{A,0}$ (рис. 1.7, б).

1.7.3. Реактор полного смешения и кинетическое исследование процесса в безградиентных условиях

Реактор полного смешения (рис. 1.8, а) также является непрерывно действующим. Условие его идеальности состоит в отсутствии градиента концентрации и температуры по объему ($dC_i / dV = dT / dV = 0$), в стационарных условиях этот градиент отсутствует и во времени. При введении исходной смеси в большой реакционный объем происходит скачкообразное снижение концентраций реагентов до величины, равной концентрации в реакторе и на выходе из аппарата (рис. 1.8, б).

Для стационарных условий работы по изложенным причинам можно составить баланс для реактора в целом ($F_i - F_{i,0} = r_i V$ или $r_i m_k$), откуда получим общее уравнение

$$V = \frac{F_i - F_{i,0}}{r_i}; \quad m_k = \frac{F_i - F_{i,0}}{r_i}. \quad (1.86)$$

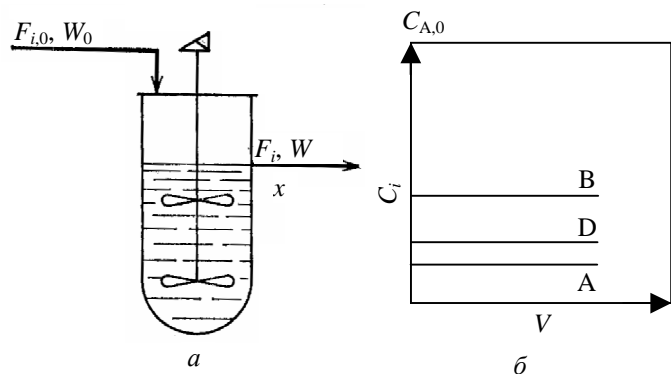


Рис. 1.8. Схема (а) и концентрационные прямые (б) реактора полного смешения

При постоянстве объема смеси во время реакции справедливо равенство $F_i = W_0 C_i$, откуда концентрационные формы уравнений имеют вид:

$$\left(\frac{V}{W_0} = \tau_{\text{ист}} = u^{-1} \right)_{W=\text{const}} = \frac{C_i - C_{i,0}}{r_i}; \quad (1.87)$$

$$\left(\frac{m_k}{W_0} \right)_{W=\text{const}} = \frac{C_i - C_{i,0}}{r_i}. \quad (1.88)$$

Чаще всего используют уравнения, выраженные через выходы и применимые не только при $W = \text{const}$, но и при переменном объеме смеси:

$$\frac{V}{F_{A,0}} \text{ (или } \frac{m_k}{F_{A,0}}) = \frac{v_i^A}{|v_{A'}^A|} \frac{x_i^A}{r_i}. \quad (1.89)$$

В этих уравнениях величины τ , u , $V / F_{A,0}$ и $m_k / F_{A,0}$ имеют тот же смысл и наименования, что и для реакторов идеального вытеснения.

В реакторах периодического действия и идеального вытеснения концентрации изменяются во времени или по объему, и конечный результат находят после интегрирования (интегральные реакторы). В аппарате полного смешения градиент концентраций отсутствует (безградиентные условия процесса), а конечный результат находят, решая алгебраическое уравнение. Это значительно упрощает расчет.

Безградиентные условия применяют для кинетического изучения преимущественно газофазных (в том числе гетерогенно-каталитических) реакций. Реактор полного смешения (рис. 1.8, а) должен иметь хорошо действующую мешалку, на которой может находиться и помещенный в металлическую сетку гетерогенный катализатор.

Наибольшее применение на практике нашли проточно-циркуляционные установки, в которых осуществляется циркуляция реакционной смеси через реакционное пространство (катализатор). При высокой степени циркуляции такие установки близки к реактору полного смешения: в одних (рис. 1.9, а) организована внешняя циркуляция при помощи газодувки или компрессора, в других (рис. 1.9, б) имеется внутренняя циркуляция при помощи поршня, который через систему клапанов осуществляет смешение реакционной массы и ее проталкивание через слой катализатора.

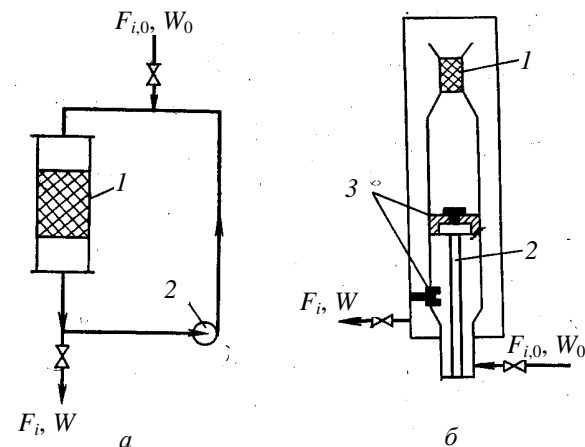


Рис. 1.9. Схемы проточно-циркуляционных установок с внешней (а) и внутренней (б) циркуляцией:
1 – слой катализатора; 2 – газодувка (или поршень); 3 – система клапанов

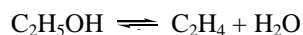
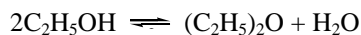
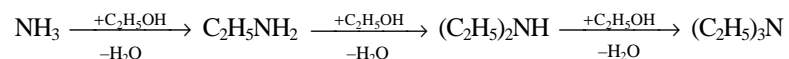
Остальное оснащение безградиентных установок и последовательность проведения опытов – такие же, как для реакций в потоке. Следует подчеркнуть, что температурный режим в них регулируется проще и точнее, а результаты исследования газофазных гетерогенно-каталитических реакций в безградиентных условиях самые

достоверные.

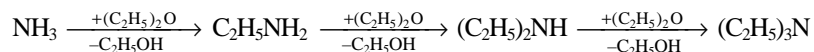
1.8. ГИПОТЕЗА О СХЕМЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ И СПОСОБЫ ЕЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЯ

Первым этапом стадии обработки эксперимента является выдвижение гипотезы о механизме реакций.

При изучении сложных реакций требуется выдвинуть гипотезу о схеме превращений (о совокупности простых реакций, протекающих в данной системе). Это проводят на основе литературных данных, путем постановки специальных опытов или некоторыми кинетическими методами. Простейший из них – способ изолирования отдельных реакций. Он состоит в изучении продуктов превращения компонентов смеси в условиях реакции в отсутствие других веществ или в присутствии некоторых из них. Рассмотрим это на примере взаимодействия этанола с аммиаком, в результате которого образуются моно-, ди- и триэтиламин, диэтиловый эфир, этилен и вода. Из литературных данных известны простые реакции образования перечисленных продуктов:

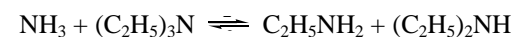
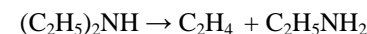
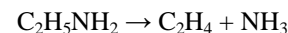
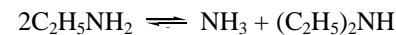


Можно предположить, что алкилирующим агентом является и диэтиловый эфир. Проведя его реакцию с аммиаком в условиях опытов, получили амины, что заставляет дополнить схему следующими тремя реакциями:



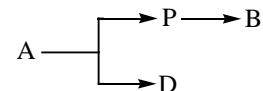
Изолирование превращений аминов показало, что моно- и диэтиламин дают главным образом по два продукта диспропорционирования, а из смеси триэтиламина с аммиаком получают моно- и диэтил-амин. Кроме того, каждый амин распадается с образованием этилена. Учитывая обратимость реакций

диспропорционирования аминов и необратимость их распада с образованием этилена, дополнительно имеем следующие превращения:



В результате полная схема превращений, включающая обратные реакции, состоит из 19 простых реакций, но только 5 из них стехиометрически независимы.

Другие методы установления схемы превращений связаны с кинетикой. Так, для подтверждения схемы



можно провести реакцию без добавления и с добавлением в исходную смесь предполагаемого промежуточного вещества Р. При правильности гипотезы скорость образования продукта В должна при этом увеличиваться, а для продукта D остаться неизменной.

На этом же основан кинетический изотопный метод (метод меченых молекул). Сущность его сводится к поочередному добавлению в исходную смесь очень небольшого (индикаторного) количества предполагаемых промежуточных продуктов, меченых радиоактивным изотопом, и к наблюдению за изменением концентрации и радиоактивности всех веществ во время реакции. Каждое вещество выделяют из смеси и определяют его удельную радиоактивность, равную отношению концентрации радиоактивной части к общей концентрации вещества ($\beta_i^* = C_i^* / C_i$). После этого дифференцированием кинетических кривых $\beta_i^* - t$ и $C_i - t$ находят скорости $d\beta_i^* / dt$ и dC_i / dt в ряде точек, что позволяет вычислить скорости образования и расходования веществ по разным простым реакциям. Метод меченых молекул позволяет определить только скорости реакций и их относительную долю в образовании и

расходе веществ, но не вид и параметры кинетических уравнений. Метод трудоемок, его применяют лишь при расшифровке сложных систем реакций.

Существуют и другие методы подтверждения схемы превращений, состоящие в количественной обработке данных о составе

продуктов сложных реакций, когда одновременно находят соотношение констант скорости реакций. Окончательное же установление схемы превращений достигается при статистической обработке всех кинетических данных.

На основании принятой гипотезы о схеме превращений выводятся уравнения, являющиеся составной частью кинетической модели процесса, $r_i = \sum v_{i,j}$ для всех ключевых веществ.

Порядок реакции по какому-либо веществу равен показателю степени, в которой его концентрация входит в кинетическое уравнение, а суммарный порядок равен сумме этих показателей. Для элементарных реакций порядок, молекулярность и стехиометрические коэффициенты совпадают.

В зависимости от порядка реакции размерность констант скорости различна и может быть найдена делением размерности скорости на размерность произведения концентраций или парциальных давлений. Так, для гомогенных жидкофазных реакций размерность констант будет:

$$\text{— первый порядок: } \frac{\text{моль}}{\text{л (время)}} : \frac{\text{моль}}{\text{л}} = (\text{время})^{-1};$$

$$\text{— второй порядок: } \frac{\text{моль}}{\text{л (время)}} : \frac{(\text{моль})^2}{(\text{л})^2} = \text{л}(\text{моль})^{-1}(\text{время})^{-1};$$

$$\text{— любой порядок: } \frac{\text{моль}}{\text{л (время)}} : \frac{(\text{моль})^n}{(\text{л})^n} = \text{л}^{n-1}(\text{моль})^{1-n}(\text{время})^{-1}.$$

Для жидкофазной гетерогенно-каталитической реакции общее выражение для размерности константы скорости:

$$\frac{\text{моль}}{(\text{масса}) (\text{время})} : \frac{(\text{моль})^n}{(\text{л})^n} = (\text{моль})^{1-n} \text{л}^n (\text{масса})^{-1} (\text{время})^{-1}.$$

Для газофазных реакций вместо концентраций часто употребляют парциальные давления, поэтому размерность констант будет такова:

— для гомогенных реакций:

$$\frac{\text{моль}}{\text{л (время)}} : (\text{МПа})^n = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} (\text{МПа})^{-n} (\text{время})^{-1};$$

— для гетерогенно-каталитических реакций:

$$\frac{\text{моль}}{(\text{масса}) (\text{время})} : (\text{МПа})^n = \text{моль}(\text{масса})^{-1} (\text{МПа})^{-n} (\text{время})^{-1}.$$

Таковы же размерности констант и для соответствующих неэлементарных реакций.

Напомним, что согласно теории элементарных реакций каждая из них протекает через переходное состояние или активированный комплекс, в котором произошло частичное образование новых химических связей и ослабление прежних.

1.9. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИЗА *

1.9.1. Катализ в промышленности

Несмотря на появление новых способов активации молекул (плазмохимия, радиационная химия, лазерная химия и др.), катализ остается основой химического производства. Относительная доля каталитических процессов составляет 80–90% и все продолжает возрастать; в общем объеме мирового промышленного производства каталитические процессы дают около 18% стоимости всей продукции. В неорганическом синтезе важнейшими каталитическими процессами являются производство H_2SO_4 , синтез NH_3 из N_2 и H_2 , производство HNO_3 . В старейшем газофазном (нитрозном) способе производства H_2SO_4 окисление SO_2 в SO_3 осуществлялось в присутствии оксидов азота. В конце XIX в. возник контактный процесс, при котором окисление SO_2 в SO_3 протекало в присутствии Pt, нанесенной на различные носители. Впоследствии Pt была заменена V_2O_5 с добавкой K_2O и других оксидов. Контактным способом получают десятки миллионов тонн H_2SO_4 ежегодно.

Промышленный синтез NH_3 из N_2 и H_2 был осуществлен в результате работ Ф. Габера и К. Боша в начале XX в. на железных катализаторах при давлениях около 300 атм и температуре 450–

* Химическая энциклопедия. М., 1990.

500°C. В настоящее время используют более активные Fe-катализаторы, промотированные V_2O_5 , CaO , Al_2O_3 и другими оксидами, что позволяет вести процесс при более низких давлениях и температурах. Водород для синтеза NH_3 получают путем двух последовательных каталитических процессов: конверсии CH_4 или других углеводородов ($CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$) на Ni-катализаторах и конверсии образующегося оксида углерода ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$). Для достижения высоких степеней превращения последнюю реакцию осуществляют в две стадии: высокотемпературная (315–480°C) – на Fe–Cr-оксидных катализаторах и низкотемпературная (200–350°C) – на Cu–Zn-оксидных катализаторах. Наиболее крупный потребитель NH_3 – производство HNO_3 окислением NH_3 до NO на Pt и Pt–Rh-сетках при 900–950°C.

В органическом синтезе широкое применение катализа началось в первой трети XX в. благодаря работам П. Сабатье, В. Н. Ипатьева, Н. Д. Зелинского и др. Многочисленные реакции гидрирования групп $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, NO_2 протекают на Ni-катализаторах, в числе которых Ni на носителях (кизельгуре, Al_2O_3) и скелетный Ni – высокопористый катализатор, получаемый выщелачиванием никель-алюминиевых сплавов. Реже применяют Cu, Co, Pt, Pd. К крупным промышленным процессам относится гидрогенизация жиров, превращение бензола в циклогексан, нитробензола в анилин. В результате работ С. В. Лебедева и его учеников было создано производство синтетического каучука. В его основе лежало получение мономера – бутадиена из этилового спирта по реакции $2C_2H_5OH \rightarrow C_4H_6 + 2H_2O + H_2$ на смешанном оксидном катализаторе, сочетающем дегидратирующую, дегидрирующую и конденсирующую функции, необходимые для всех стадий реакции. Впоследствии мономеры в производстве синтетического каучука – бутадиен, изопрен, стирол – стали получать каталитическим дегидрированием соответствующих парафинов и олефинов на Al–Cr-оксидных катализаторах. Началось промышленное применение экономически еще более выгодного процесса получения мономеров окислительным дегидрированием на различных оксидах переходных металлов ($RCH_2CH_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow RCH=CH_2 + H_2O$).

Широкое развитие в середине XX в. получили процессы каталитической нефтепереработки; среди них – крекинг

углеводородов нефти, для которого вначале основными катализаторами были аморфные алюмосиликаты, впоследствии цеолиты, отличающиеся более высокой активностью и большей селективностью по выходу парафиновых и ароматических углеводородов. Для получения высококачественных бензинов, дизельных и реактивных топлив применяют каталитический риформинг, алкилирование, гидрокрекинг и гидроочистку. Катализаторы риформинга – Al_2O_3 , биметаллические системы (Pt–Re на Al_2O_3), реже оксиды Mo или Cr на Al_2O_3 ; алкилирования – H_2O_4 , HF, $AlCl_3$, BF_3 ; гидрокрекинга (переработки высококипящих фракций нефти под давлением H_2 в низкокипящие) – Al–Co–Mo- и Al–Ni–W-системы. Близкие по составу катализаторы применяют в процессах гидроочистки, в которых под давлением H_2 тяжелые фракции нефти подвергаются обессериванию с выделением H_2S ; удаляются также азот- и кислородсодержащие соединения в результате гидрогенолиза соответствующих химических связей. В условиях гидроочистки металлические Ni-, Co-, Mo-, W-катализаторы превращаются в сульфиды.

Каталитическая переработка угля в моторное топливо началась в 20–30-х гг. XX в. в двух вариантах: прямая гидрогенизация угольной пасты и синтез углеводородов по Фишеру – Тропшу на Co- и Fe-содержащих катализаторах. После Второй мировой войны в связи с быстрым развитием нефтепереработки эти процессы утратили свое значение, однако затем интерес к каталитической переработке угля возобновился в связи с начавшимся истощением запасов нефти. Появились новые катализаторы, были созданы опытно-промышленные и отдельные промышленные установки. Наиболее перспективен так называемый Мобил-процесс, включающий газификацию угля, синтез метанола и последующее превращение его в смесь углеводородов с большим выходом ароматических углеводородов C_8 – C_{12} на высококремнистых цеолитах с сечением пор, приближающимся к поперечному размеру соответствующих ароматических молекул.

К наиболее крупнотоннажным процессам каталитического окисления относятся: окисление этилена в этиленоксид на серебряных катализаторах, окисление метанола в формальдегид на серебре или молибдате железа, окисление пропилена в акролеин и окислительный аммонолиз пропилена с получением акрилонитрила на молибдате

висмута. Высокая селективность последних двух процессов достигается за счет введения в катализатор оксидных добавок; применяют шести- и даже восьмикомпонентные оксидные катализаторы. Из гомогенных жидкофазных процессов в промышленности применяют окисление этилена в ацетальдегид в водном растворе, содержащем соли Cu и Pd, получение винилацетата окислением смеси C_2H_4 и CH_3COOH в присутствии аналогичного катализатора и др.

Каталитическая полимеризация получила развитие после открытия в 50-х гг. XX в. К. Циглером и Дж. Наттой стереоспецифической полимеризации олефинов на галогенидах, оксидах и других соединениях металлов IV–VIII групп (Ti, Zr, V, Cr, Mo и др.) с катализаторами – металлоорганическими соединениями алюминия и некоторых других металлов

I–III групп. В этих процессах получают кристаллические полиолефины с регулярной структурой – полиэтилен, полипропилен, полибутадиен и др.

Каталитические синтезы на основе CO быстро развиваются в связи с возрастающим значением нефтяного сырья. Разработан промышленный процесс получения уксусной кислоты карбонилированием метанола в присутствии очень малых количеств солей Rh. Быстро возрастает применение катализа для очистки отходящих промышленных газов доокислением вредных органических примесей в CO_2 на катализаторах глубокого окисления: металлах, простых оксидах (MnO_2 , Fe_2O_3), шпинелях ($CuCr_2O_4$, $CoCr_2O_4$) и др. Перспективна также разработка катализаторов, селективно удаляющих вредные серосодержащие примеси (H_2S , SO_2) из отходящих промышленных газов и природного газа. В 70-х гг. XX в. возникло новое направление каталитической очистки – удаление примесей из выхлопных газов автомобилей. Катализатор в дожигателях выхлопных газов должен доокислять примеси углеводородов и CO до CO_2 , а также восстанавливать оксиды азота до N_2 . Используют в дожигателях Pt, Pd, Rh, нанесенные на носители.

Катализ (от греч. *katalysis* – разрушение) – это изменение скорости химической реакции при воздействии веществ (катализаторов), которые участвуют в реакции, но не входят в состав продуктов. Термин введен Й. Берцелиусом в 1835 г.

Катализатор не находится в стехиометрических отношениях с продуктами и регенерируется после каждого цикла превращения реагентов в продукты.

Каталитическое действие на реакцию могут оказывать образующиеся в ходе реакции промежуточные вещества или продукты.

В этом случае имеет место автокатализ. Для катализа характерно, что небольшие количества катализатора ускоряют превращение больших количеств реагирующих веществ. Так, 1 мас. ч. Pt-катализатора вызывает превращение 10^6 мас. ч. SO_3 в SO_2 или 10^6 мас. ч. NH_3 в NO. Ускоряющее действие растворителя на реакцию в растворах обычно не относят к катализу на том основании, что количество растворителя, как правило, значительно превышает количество растворенных реагирующих веществ. Известны, однако, случаи ускорения реакций в присутствии очень малых добавок растворителя, например воды.

Неизменность химического состава и структуры катализатора по окончании процесса вряд ли может служить обязательным признаком катализа. Известно, что химический состав выгруженного из реактора катализатора существенно иной, чем загруженного; на состав и структуру катализатора влияет состав реакционной смеси. Незменность химического состава и структуры катализатора имеет смысл рассматривать по отношению к той из элементарных стадий сложной каталитической реакции,

в которой непосредственно участвует катализатор, однако для этого необходимо надежно установить механизм реакции, что не всегда возможно.

1.9.2. Особенности катализа

При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе в молекулярно-дисперсном состоянии. При гетерогенном катализе катализатор образует самостоятельную фазу, отделенную границей раздела от фазы, в которой находятся реагирующие вещества. Выделяют также гетерогенно-гомогенный катализ, при котором реакция начинается на поверхности твердого катализатора, а затем продолжается в объеме. Межфазным катализом принято называть катализ на границе двух несмешивающихся жидкостей; при этом роль катализатора состоит в переносе реагентов между фазами. Промежуточное положение между гомогенным и гетерогенным катализом занимает микрогетерогенный катализ коллоидными частицами в жидкой фазе. Ускорение реакций в

присутствии мицелл ПАВ называют мицеллярным катализом. Исключительную роль в процессах в живых организмах играет ферментативный катализ, обусловленный действием ферментов.

Компоненты катализаторов. Важным компонентом промышленных катализаторов являются *промоторы* – вещества, добавление которых к катализатору в малых количествах (проценты или доли процента) увеличивает его активность, селективность или устойчивость. Если промотор добавляется к катализатору в больших количествах или сам по себе каталитически активен, катализатор называют *смешанным*. Вещества, воздействие которых на катализатор приводит к снижению его активности или полному прекращению каталитического действия, называют *каталитическими ядами*. Встречаются случаи, когда одна и та же добавка к катализатору при одних концентрациях и температурах является промотором, при других – ядом. В гетерогенном катализе широко применяют *носители* – вещества, сами по себе каталитически не активные или малоактивные. Нанесение на них катализатора значительно повышает его активность, главным образом вследствие увеличения поверхности катализатора или предохранения его частиц от спекания.

Общие закономерности катализа. Все каталитические реакции – самопроизвольные процессы, т. е. протекают в направлении убыли энергии Гиббса системы. Катализатор не смещает положения равновесия химической реакции, если не считать его влияния на коэффициент активности реагирующих веществ в растворах (или коэффициент летучести в случае реакций в газовой фазе при высоких давлениях). Вблизи от равновесия один и тот же катализатор ускоряет прямую и обратную реакции в равной степени, вдали от равновесия этого может и не быть. Из нескольких возможных реакций катализатор ускоряет не обязательно термодинамически наиболее выгодную, т. е. ту, для которой убыль энергии Гиббса максимальна. Например, в присутствии $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ пропилен окисляется частично (до акролеина), в присутствии Co_3O_4 происходит полное окисление (до CO_2 и H_2O). Мерой селективности (избирательности действия) катализатора является отношение скорости r_i реакции, ведущей к накоплению i -го продукта, к суммарной скорости превращения исходных веществ во всех возможных реакциях, т. е. $r_i / \sum_i r_i$.

Расчет скорости каталитической реакции возможен на основе ряда моделей и приближений относительно ее механизма и режима протекания.

Энергия активации E каталитической реакции значительно меньше, чем для той же реакции в отсутствие катализатора. Например, для некаталитического разложения NH_3 на N_2 и H_2 $E \approx 320$ кДж/моль, для того же разложения в присутствии Pt $E \approx 150$ кДж/моль. Благодаря снижению E обеспечивается ускорение каталитических реакций по сравнению с некаталитическими. Снижение E объясняется тем, что при катализе реакция протекает по новому механизму, складывающемуся из элементарных реакций с меньшими энергиями активации, чем некаталитическая реакция. При так называемом стадийном механизме катализа (кривая 1 на рис. 1.10, б) реакция типа $A \rightarrow B$ (энергия активации E_1) заменяется совокупностью стадий: 1) $A + K \rightarrow AK$, 2) $AK \rightarrow B + K$ (энергии активации E_2 и E_3 соответственно), где K – катализатор; AK – устойчивое промежуточное соединение реагента с катализатором. Для бимолекулярной реакции $A + B \rightarrow C + D$ стадийный механизм может осуществляться по схеме: 1) $A + K \rightarrow AK$, 2) $AK + B \rightarrow K + C + D$. По такой схеме протекает, например, окисление H_2 на металлическом катализаторе M : 1) $M + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{MO}$, 2) $\text{MO} + \text{H}_2 \rightarrow M + \text{H}_2\text{O}$. Одностадийные процессы катализа (их называют также ассоциативными или слитными) протекают по схеме: $A + K \rightarrow AK^* \rightarrow B + K$. В этом случае (кривая 2 на рис. 1.10, б) катализатор не образует устойчивых промежуточных соединений с реагентами, но входит в активированный комплекс AK^* . Реакция происходит с преодолением одного потенциального барьера, разделяющего начальное и конечное состояния системы, как и некаталитическая реакция, но с пониженным значением энергии активации (E_4 на рис. 1.10).

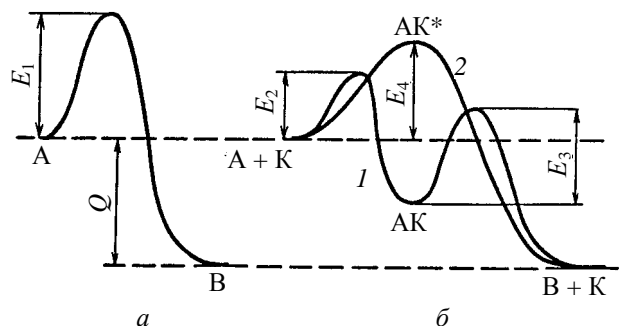


Рис. 1.10. Энергетическая диаграмма реакции типа $A \rightarrow B$:
 a – без катализатора; b – с катализатором; 1 – при стадийном механизме;
 2 – при ассоциативном механизме катализа; E_1, E_2, E_3, E_4 – потенциальные барьеры,
 разделяющие исходное и конечное состояния системы;
 Q – тепловой эффект реакции

Большая скорость каталитической реакции может быть обусловлена не только снижением энергии активации вследствие протекания реакции по новому механизму, но и осуществлением под действием катализатора цепного механизма реакции. Например, каталитическое действие паров воды на газофазное окисление CO объясняется образованием реакционных цепей с участием активных частиц H^\bullet и OH^\bullet . В гетерогенно-гомофазном катализе на поверхности образуются активные частицы (например, свободные радикалы HO_2^\bullet и RO_2^\bullet при окислении углеводородов RH), которые затем вылетают в газовую фазу и продолжают там цепь.

Доказано образование цепей на поверхности катализатора при полимеризации олефинов и синтезе углеводородов из CO и H_2 . Для многих других гетерогенно-каталитических реакций обнаружены особенности, характерные для цепных реакций: генерирование активных центров (чередование заполнения мест на поверхности и их освобождения), образование активных промежуточных частиц в сверхравновесных концентрациях (что способствует преодолению барьера энергетически невыгодных стадий), достижение максимальной скорости реакции спустя некоторое время после ее начала. Каталитические и цепные реакции сближает также явление кинетического сопряжения. Если превращения катализатора при взаимодействии с реагентами сопряжены с самой каталитической

реакцией (т. е. имеют общее промежуточное вещество или активированный комплекс), становятся возможными образование сверхравновесных концентраций активных центров на поверхности катализатора и другие эффекты, типичные для цепных процессов.

Основные механизмы катализа. Каталитические процессы, обусловленные переносом электрона (окисление, восстановление, гидрирование, дегидрирование, разложение нестойких кислородсодержащих соединений), относят к окислительно-восстановительному катализу. Типичными катализаторами для них являются переходные металлы и их соединения: простые оксиды (V_2O_5 , MnO_2 , MoO_3 , Cr_2O_3), шпинели (Fe_3O_4 , $CuCr_2O$), сульфиды (MoS_2 , WS_2) и др.; для реакций в растворах – соли и комплексные соединения переходных металлов. Высокая каталитическая активность этих веществ объясняется тем, что атомы переходных металлов могут существовать в различных степенях окисления, изменение которых не требует больших энергетических затрат. В результате перенос электрона от реагента к катализатору осуществляется легче, чем в отсутствие катализатора от восстановителя к окислителю.

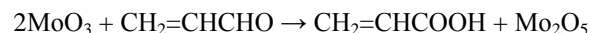
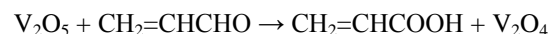
При одноэлектронном переходе образуются свободные радикалы, далее участвующие в реакции. Например, при переходе одного электрона от активного центра молибденового катализатора к кислороду образуется ион-радикал O_2^- , участвующий далее в каталитическом окислении ($Mo^{5+} + O_2 \rightarrow Mo^{6+} + O_2^-$; $O_2^- + C_nH_m \rightarrow$ продукт).

Существует окислительно-восстановительный катализ с многоэлектронным механизмом, при котором не образуются свободные радикалы в качестве промежуточных частиц. Многоэлектронные переходы между катализатором и реагирующими молекулами возможны, если в активный центр катализатора входят несколько атомов переходного металла, например разложение H_2O_2 в присутствии активных комплексных соединений, содержащих два иона Fe^{3+} ; восстановление молекулярного азота до N_2H_4 – комплексных соединений, содержащих два иона V^{2+} или более.

К процессам *кисотно-основного катализа* относятся каталитический крекинг, гидратация, дегидратация, многие реакции изомеризации, конденсации органических веществ. Типичные катализаторы для этого класса процессов – вещества, способные передавать или принимать протон от реагентов или же способные к

гетеролитическому взаимодействию с реагентами (без разделения пары электронов). Среди этих веществ – протонные (H_2SO_4 , CH_3COOH , HF) и апротонные (BF_3 , AlCl_3) кислоты, аморфные и кристаллические алюмосиликаты, Al_2O_3 , фосфаты, сульфаты. Активными центрами в них являются протонный центр H^+ (центр Бренстеда) или акцептор электронной пары, например атом Al (центр Льюиса). Реже применяются катализаторы основного характера (растворенные основания, твердые CaO , MgO и др.).

В случае так называемых полифункциональных катализаторов отдельные этапы сложных каталитических процессов – окислительно-восстановительные и кислотно-основные – протекают на разных составных частях многокомпонентной многофазной системы. Например, при неполном окислении непредельных альдегидов в непредельные кислоты в присутствии оксидов Mo и V в элементарном акте происходят окислительно-восстановительные превращения катализатора:



Конечная стадия реакций – десорбция кислоты – происходит на поверхностях V_2O_5 и MoO_3 , обладающих слабокислотными свойствами. В водных растворах каталитическая активность солей или комплексных соединений переходных металлов проявляется в определенном интервале pH. Это объясняется не только устойчивостью комплексных соединений при определенном pH, но и участием ионов H^+ и OH^- в элементарных стадиях катализа.

Катализаторы – вещества, изменяющие скорость химической реакции или вызывающие ее, но не входящие в состав продуктов.

Различают катализаторы гомогенного и гетерогенного катализа. Типичные катализаторы для гомогенного катализа – протонные и апротонные кислоты, основания, некоторые комплексы металлов, для гетерогенного – металлы, оксиды металлов, сульфиды и др. Реакции одного и того же типа могут протекать в условиях как гомогенного, так и гетерогенного катализа. Так, для кислотно-основных реакций типичные катализаторы – растворы кислот и оснований или твердые

тела с кислотными (Al_2O_3 , TiO_2 , ThO_2 , алюмосиликаты, цеолиты и др.) или основными (CaO , BaO , MgO , $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ и др.) свойствами. Для окислительно-восстановительных реакций наиболее распространенными катализаторами являются переходные металлы (Pt , Pd , Ni , Fe , Co), оксиды (V_2O_5 , MnO_2 , MoO_3 , Cr_2O_3), в том числе шпинели, сульфиды (MoS_2 , WS_2 , CoS), а также полупроводники, не имеющие в своем составе переходных элементов.

Требования, предъявляемые к катализаторам. Катализаторы, используемые в промышленности, должны обладать постоянной высокой каталитической активностью, селективностью, механической прочностью, термостойкостью, устойчивостью к действию каталитических ядов, большой длительностью работы, легкой регенерируемостью, определенными гидродинамическими характеристиками, незначительной стоимостью. Эти требования относятся в первую очередь к катализаторам для гетерогенного катализа.

Теоретические основы подбора катализаторов. Единой теории подбора катализаторов не существует. Многие катализаторы, широко применяемые в промышленности, подобраны эмпирическим путем. Однако развитие представлений о механизме катализа позволяет сформулировать некоторые принципы подбора катализаторов, пригодных для отдельных типов реакций. Принимая за основу ту или иную теорию действия катализаторов, стремятся найти какую-либо независимую, хорошо изученную характеристику катализаторов, которую можно связать с каталитической активностью. Например, установлены корреляции активности катализаторов с числом d -электронов на орбитали катиона (для простых оксидов), параметром кристаллической решетки, электрической проводимостью, зарядом и радиусом иона, энергией химической связи, кислотностью и др. Основой этих корреляций, как правило, является положение элементов, входящих в катализатор, в периодической системе.

Характеристики катализаторов. В технологических расчетах каталитическая активность определяется скоростью реакции, отнесенной к единице объема или массы катализатора, и зависит от его химического состава. Поскольку формирование веществ катализатора происходит не только во время его приготовления, но и во время эксплуатации, метод приготовления катализатора должен учитывать возможность образования активных центров в условиях

катализа. Кроме того, во многих случаях активность промышленных катализаторов увеличивают добавлением промоторов (сокатализаторов).

В гетерогенном катализе активность катализаторов, как правило, пропорциональна его удельной поверхности. Большой удельной поверхностью обладают пористые высокодисперсные катализаторы или катализаторы, полученные нанесением активных компонентов на пористые носители. С уменьшением размера частиц удельная поверхность возрастает. Однако при малых частицах и малых диаметрах пор возможен переход реакции из кинетической области во внутридиффузионную, когда внутренняя поверхность зерна катализатора не полностью участвует в реакции. Степень использования внутренней поверхности катализатора можно повысить, применяя так называемые бидисперсные структуры, состоящие, например, из мелких плотных зерен малого радиуса (несколько десятков нанометров), соединенных в более крупные пористые частицы размером 10^3 – 10^4 нм. В случае нанесенных катализаторов дисперсность активного компонента, как правило, не влияет на скорость диффузии, так как структура пор создается носителем.

Селективностью катализатора называют отношение скорости накопления целевого продукта к сумме скоростей всех превращений исходного вещества. Можно выделить несколько факторов, которые определяют селективность и связаны с составом гетерогенного катализатора. Так называемый эффект ансамбля определяется числом атомов катализатора, с которыми взаимодействует одна молекула реагента. При окислении углеводородов на оксидных катализаторах продукты парциального окисления (альдегиды, кислоты и т. д.) образуются при взаимодействии молекулы с одним-двумя атомами кислорода поверхности катализатора, а продукты глубокого окисления (CO_2 и H_2O) – при взаимодействии с несколькими атомами кислорода. Поэтому разбавление в твердом растворе активного оксида неактивным ведет к увеличению селективности катализатора в реакции парциального окисления. Аналогичные эффекты ансамбля наблюдаются для реакций олефинов при разбавлении каталитически активных металлов (Ni, Pt, Pd) в сплавах неактивными (Cu, Ag, Au); для гидрирования олефинов нужна одноточечная адсорбция, для их гидрогенолиза – многоточечная, поэтому при таком разбавлении

возрастает селективность гидрирования.

Селективность может также изменяться благодаря изменению электронных свойств и окружения активных центров (так называемый эффект лиганда). Кроме того, в реакциях сложных органических молекул большое значение имеет преимущественное образование продукта, близкого по своей форме и размерам к размерам микропор катализатора. Например, при алкилировании толуола метанолом на цеолитах наблюдается максимальная селективность образования *n*-ксилола, так как поперечное сечение его молекулы меньше, чем у *m*- или *o*-ксилола, и он легко диффундирует по микропорам цеолита диаметром 0,6 нм.

В сложных многостадийных реакциях применяют многофазные многокомпонентные катализаторы. Их селективность выше благодаря тому, что каждая стадия сложной реакции ускоряется своим компонентом катализатора. Таковы, например, Bi–Mo–Fe–Co–Ni–K-оксидные катализаторы окислительного аммонолиза пропилена.

Селективность катализатора зависит также от его пористости, размера зерен и характера их укладки. Если целевой продукт является промежуточным в цепи последовательных реакций, увеличение пористости снижает селективность катализатора относительно этого продукта. Применение высокопористых катализаторов в этом случае невыгодно. Так, при парциальном окислении C_2H_4 до этиленоксида используемое в качестве катализатора серебро наносят на непористый носитель – корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), чтобы предотвратить глубокое окисление продукта в мелких порах.

Механическая прочность катализатора обеспечивает его длительную эксплуатацию. Прочность определяется количеством контактов между зернами катализатора и при увеличении пористости уменьшается. Поэтому в некоторых случаях подбирают оптимальную пористость катализатора для сохранения его прочности при необходимом значении внутренней поверхности. В реакторах с неподвижным слоем катализаторы должны быть устойчивы к давлению лежащих выше слоев, механическим воздействиям при загрузке и выгрузке, изменению температуры, эрозии потоком жидкости или газа, в реакторах с псевдоожиженным слоем – к истиранию при ударах частиц друг о друга и о стенки реакторов. Повышение механической прочности катализатора достигается применением специальных методов приготовления –

таблетированием при высоких давлениях, применением инертных связующих (SiO_2 , графит) и т. д. В псевдооживленном и в движущемся слоях применяют зерна катализатора сферической формы с гладкой поверхностью.

Термостойкость катализатора особенно важна для первых по ходу реагента слоев катализатора в экзотермических реакциях, когда выделение тепла может вызвать рекристаллизацию и дезактивацию катализатора. Для предотвращения рекристаллизации катализатор наносят на термостойкие носители. В процессах с большим тепловым эффектом применяют теплопроводные носители для устранения местных перегревов. Например, катализаторы глубокого окисления углеводородов наносят на нихромовую проволоку. В состав катализатора включают также добавки, предотвращающие рекристаллизацию вследствие разъединения кристалликов катализатора. Такова роль Al_2O_3 в составе железного катализатора синтеза NH_3 .

Устойчивость катализатора к действию каталитических ядов определяется спецификой взаимодействия последних с катализатором. Металлические катализаторы отравляются соединениями кислорода (H_2O , CO), серы (H_2S_2 , CS_2 и др.), N, P, As и другими веществами, образующими более прочную химическую связь с катализатором, чем реагирующие вещества. На оксидные катализаторы действуют те же яды, однако оксиды обычно более устойчивы к отравлению.

В процессах крекинга, риформинга и других реакций углеводородов катализаторы отравляются в результате покрытия их слоем кокса. Кроме того, катализаторы могут дезактивироваться из-за механического покрытия поверхности пылью, которая вносится извне или образуется при катализе. Дезактивация катализатора может быть предотвращена тщательной очисткой реагентов от ядов; иногда для этого используют предварительную каталитическую очистку сырья на специальных катализаторах – форконтактах.

Способность катализатора к *регенерации* позволяет использовать его многократно. Регенерация катализатора так же специфична, как действие ядов. Кокс удаляется с поверхности катализатора окислением O_2 воздуха до CO_2 и H_2O (обычно при $500\text{--}700^\circ\text{C}$), летучие яды – путем нагрева катализатора. После длительной работы

катализатор очищают обработкой кислотой, щелочью или органическими растворителями. Необратимо отравленные катализаторы, в особенности содержащие ценные металлы, подвергают полному растворению с последующим извлечением этих металлов и использованием их для нового приготовления.

Из *гидродинамических характеристик* наибольшее значение имеет гидравлическое сопротивление слоя катализатора, которое уменьшается с ростом размера гранул и доли свободного объема между ними. Однако при больших размерах гранул катализатора процесс может перейти во внутридиффузионную область. Для нахождения оптимального решения применяют катализаторы в форме таблеток или колец разной высоты и диаметра. В автомобильных двигателях для дожигания выхлопных газов используют керамические монолитные блоки со сквозными каналами, на стенки которых нанесены активные компоненты, например Pt или Pd на Al_2O_3 .

Стоимость катализатора обычно составляет несколько процентов от стоимости продукта, например при крекинге – менее 1%, при синтезе NH_3 на Fe-катализаторах – 1–2%, в производстве акрилонитрила на сложных оксидных катализаторах – 5%, в производстве формальдегида из CH_3OH , где применяется дефицитное серебро, – до 8%. Наиболее дороги катализаторы, содержащие благородные металлы. В США 25% общей стоимости катализаторов составляют Pt-катализаторы очистки выхлопных газов автомобилей (около 370 млн. дол. в 1983 г.).

Приготовление катализаторов. Для катализаторов с развитой удельной поверхностью наибольшее распространение получил метод осаждения из водных растворов солей с последующим прокаливанием образующихся соединений. Многие оксиды металлов получают осаждением гидроксидов из растворов солей под действием щелочи с последующим прокаливанием. При этом предпочтительно использование водного NH_3 , поскольку отпадает необходимость отмывки осадка от щелочных металлов. При увеличении pH среды образуется гидроксид, содержащий примеси основных солей. Для большинства гидроксидов металлов размер частиц после осаждения составляет 4–5 нм. В дальнейшем более растворимые гидроксиды могут подвергаться рекристаллизации с образованием укрупненных частиц размером $10\text{--}10^3$ нм.

Для получения смешанных оксидных катализаторов применяют

методы осаждения из смеси различных солей, например осаждение нерастворимого CoMoO_4 из растворов молибдата аммония и нитрата кобальта. Для получения сложных оксидных и гидроксидных осадков используют методы комплексообразования, например образование оксалатных комплексов при взаимодействии ионов Al(III) , Cr(III) , Fe(III) со щавелевой кислотой или оксалатом аммония. Осадок катализатора после фильтрования, центрифугирования или декантации

и промывки сушат. При этом удаляется кристаллизационная вода и создается первичная пористая структура катализатора. При дальнейшем прокаливании гидроксидов происходит превращение их в оксиды, а в ряде случаев – взаимодействие между оксидами и другие химические или фазовые превращения. Например, при прокаливании смеси гидроксидов кобальта и хрома образуется CoCr_2O_4 , применяемый в качестве катализатора глубокого окисления углеводородов. Удельная поверхность и пористость при разложении гидроксидов возрастают. При совместном разложении смеси двух гидроксидов степень дискретности катализатора значительно выше, чем при разложении чистых веществ.

Методы осаждения позволяют изменять в широких пределах удельную поверхность и пористость получаемых катализаторов. Недостаток методов осаждения для промышленного применения – большой расход реактивов, значительные объемы сточных вод. Поэтому катализаторы часто получают непосредственно разложением твердых солей – чаще всего нитратов, карбонатов, оксалатов и т. д., при нагревании которых образуются твердый оксид, CO_2 , H_2O и оксиды азота; последние из-за токсичности приходится улавливать. Для получения хромоксидных катализаторов используют также разложение аммониевых солей, например хромата и бихромата аммония. Метод разложения твердых солей редко применяют для получения сложных оксидных систем вследствие различных температур разложения солей разных металлов, что не позволяет получать равномерно распределенные смеси оксидов.

Твердые катализаторы с высокой удельной поверхностью и каталитической активностью готовят механохимическими методами с использованием различных дробилок и мельниц, что позволяет также значительно снизить температуру синтеза сложных оксидов из простых. Перспективен плазмохимический метод – пропускание исходных

веществ, например раствора, содержащего соли металлов, через плазмотрон, так как уменьшается количество сточных вод в производстве катализатора. Прогрессивный способ получения высокодисперсных катализаторов – распылительная сушка, заключающаяся в быстром обезвоживании суспензии катализатора вследствие разности парциальных давлений паров жидкости в окружающей среде и на поверхности движущихся капель высушиваемого катализатора. Таким методом получают однородные частицы сферической формы с размерами порядка 100 мкм, например в производстве алюмосиликатных катализаторов.

Металлические (реже оксидные) катализаторы готовят обычно нанесением активного компонента на носитель. При проведении реакций в кинетической области выгодно равномерное распределение катализатора по всему объему пористой гранулы носителя, во внутридиффузионной области – распределение активного компонента вблизи наружной поверхности гранулы. Выбранный носитель (Al_2O_3 , силикагель и т. д.) пропитывают раствором, содержащим необходимые компоненты катализатора, подвергают сушке и нагреванию. Для равномерного распределения активного компонента на носителе применяют специальные режимы сушки. Окончательно металлические катализаторы требуемой дисперсности формируются при нагревании, восстановлении оксидов на носителе газами-восстановителями (H_2 , CO) перед катализом или непосредственно во время катализа.

Пористые металлические катализаторы, так называемые *скелетные*, получают из двух- или многокомпонентных сплавов каталитически активных металлов (Ni , Co , Cu , Fe) с Al или Si с последующим выщелачиванием Al или Si растворами электролитов, отгонкой в вакууме или другими методами. Например, для приготовления широко применяемых скелетных Ni -катализаторов гидрирования (Ni -Ренея) в расплав Al вводят Ni и затем медленно охлаждают. При этом образуется мелкокристаллическая структура Ni и его соединений с Al (Ni_3Al , NiAl , Ni_2Al_3 и др.). Охлажденный сплав подвергают дроблению и обработке раствором NaOH . Полученный катализатор пирофорен, поэтому его хранят и транспортируют под слоем масла. Перед использованием активируют водородом при 120–200°C. Удельная поверхность 5–50 мг/г, диаметр пор 2–12 нм.

Среди плавленных металлических катализаторов наибольшее распространение получили плавленные железные катализаторы

синтеза NH_3 . Их готовят плавлением железа в индукционных печах, вводя при этом промоторы Al_2O_3 и SiO_2 . При окислении расплава кислородом вводят другие промоторы – K_2O , CaO . Охлажденный катализатор дробят, просеивают и восстанавливают азотно-водородной смесью в колонне синтеза или в специальном аппарате.

Для получения правильной геометрической формы зерен катализатора используют различные формовочные машины. Цилиндрические гранулы получают выдавливанием (экструзией) влажной массы с помощью массивного винта (шнека) через отверстия нужного диаметра, после чего разрезают полученный жгут на отдельные цилиндрики. Последние могут быть закатаны в сферические гранулы в специальных грануляторах. Плоские цилиндрические таблетки получают прессованием сухого порошка на таблеточных машинах.

1.9.3. Катализаторы технологических процессов синтеза

Катализаторы гидрирования – вещества, ускоряющие присоединение водорода к ненасыщенным органическим соединениям.

К катализаторам гомогенного гидрирования относятся растворимые комплексные соединения на основе платиновых (Pt , Ru , Rh , Ir) и других переходных металлов, например $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (катализатор Уилкинсона), $[\text{CoH}(\text{CN})_5]^{3-}$ и др. Их наиболее часто используют для гидрирования олефинов, ацетиленов, кетонов; они обладают высокой селективностью.

Катализаторы гетерогенного гидрирования – многокомпонентные каталитические системы на основе платиновых и других переходных металлов, а также их оксидов или сульфидов. Нанесенные оксидные катализаторы, применяемые обычно для гидрирования в газовой фазе, получают осаждением гидроксидов металлов из растворов их солей на пористый носитель или пропиткой последнего раствором соли активного компонента, затем следует сушка и восстановление. Пористые катализаторы, применяемые обычно для гидрирования в жидкой фазе, готовят выщелачиванием сплавов, содержащих активный в реакции гидрирования металл, например Ni , Co , Fe , Cu , Pt , Re . Наибольшее распространение такие катализаторы получили в нефтеперерабатывающей промышленности в процессах гидроочистки и гидрообессеривания нефтяных фракций и остатков, гидрокрекинга,

каталитического риформинга.

Для промышленного гидрирования растительных масел и животных жиров используют обычно никельсодержащие катализаторы, промотированные Cu , Ti , Zr и Mo , при деструктивной гидрогенизации угля – некоторые соединения Sn , MoS_2 , WS_2 и $\text{WS}_2\text{--NiS--Al}_2\text{O}_3$, обладающие высокой каталитической активностью.

При гидрировании ароматических соединений в качестве катализаторов используют Ni , Pd или Pt . Гидрирование бензола в присутствии Ni или Pt обычно проводят в стационарном слое катализатора при температурах от 65 до 250°C, давлении 0,5–3,5 МПа; селективность катализаторов около 95%.

Для гидрирования фурана в ТГФ используют Ni , Os или Pd на оксидных носителях (Al_2O_3 , алюмосиликат, кизельгур); процесс проводят при 80–140°C, давлении 0,5–1,5 МПа; селективность катализаторов около 75%.

Катализаторы дегидрирования – вещества, ускоряющие отщепление водорода от органических соединений. К катализаторам дегидрирования относятся главным образом различные твердые вещества, которые по составу можно разделить на несколько групп:

1) оксиды щелочно-земельных, переходных элементов и РЗЭ, например Ca , Zn , Ti , Zr , Cr , Mn , Fe , Mo , Th , – катализаторы дегидрирования спиртов, парафинов, олефинов, циклоалканов, циклоалкенов, гетероциклических соединений;

2) сульфиды, теллуриды, стибиды, арсениды, селениды Mo , Ca , Zn , Cd , Zr , Ga , Pb , Cr , Ni , Mo , Re и др. – катализаторы дегидрирования спиртов и циклоалканов;

3) бориды, нитриды, карбиды, силициды, фосфиды V , Zr , Ti , Cr , Mo , W – катализаторы дегидрирования циклоалканов;

4) металлы Ni , Cu , Rh , Ir , Re , Os , Ru , Pd , Pt – катализаторы дегидрирования спиртов, циклоалканов, нафтен, парафинов, олефинов, гетероциклических соединений.

Катализаторы перечисленных классов в виде индивидуальных соединений используются в основном в теоретических исследованиях для установления связи между их физико-химическими и каталитическими свойствами. При проведении промышленных процессов всегда используют многокомпонентные каталитические системы.

В промышленности для дегидрирования линейных и

разветвленных алканов в олефины используют обычно алюмохромовые, алюмомолибденовые и алюмоплатиновые катализаторы. Например, для превращения бутана в бутен применяют катализаторы на основе оксида хрома, которые получают пропиткой носителя растворами соединений хрома с последующим формованием гранул и прокаливанием. Такой катализатор работает короткими циклами по 0,2–0,5 ч при 570–590°C; температура регенерации 640–650°C, продолжительность 0,2–0,5 ч; выход бутенов 31% по массе при селективности катализатора 75%.

Катализаторы дегидрирования олефинов в диолефины – в основном смешанные алюмохромовые, железохромовые и кальций-никель-фосфатные катализаторы. Для дегидрирования бутенов и изопентенов наибольшее применение находит последний. Процесс на этом катализаторе проводят короткими циклами по 0,25–0,5 ч при 600–650°C и разбавлении сырья водяным паром; выход олефинов около 45% по массе при селективности катализатора около 90%. Получают такой катализатор дегидрирования совместным осаждением фосфатов кальция, никеля и хрома. Для дегидрирования бутена используют также железохромцинковый катализатор, работающий циклически по 4–12 ч при 580–630°C и разбавлении сырья водяным паром (регенерируют такой катализатор дегидрирования паровоздушной смесью); выход бутадиена около 22% по массе при селективности катализатора 76–78%. Такой катализатор может быть получен смешением оксидов железа и цинка (1,9 : 1) с раствором CrO_3 с последующим восстановлением Cr^{6+} до Cr^{3+} органическим восстановителем и прокаливанием при 500–550°C.

Алюмохромовые и железохромовые катализаторы используют для дегидрирования алкилбензолов. Основной катализатор дегидрирования этилбензола в стирол – оксидный железохромкалиевый. Процесс на нем проводят при температуре около 600°C при разбавлении сырья водяным паром; выход стирола около 63% по массе при селективности процесса около 90%. Такой катализатор может быть получен смешением оксидов железа и хрома с растворами K_2CO_3 и промотора с последующим формованием гранул и их прокаливанием при 600–650°C.

Для дегидрирования циклоалканов и циклоалкенов применяют обычно платиновые и палладиевые катализаторы на активированном угле, Al_2O_3 , CaCO_3 и специальных керамических носителях. В некоторых случаях используют также нанесенные никелевые

катализаторы.

Дегидрирование алканов с образованием ароматических соединений (дегидроциклизация парафинов) проводят при 500–550°C на катализаторе, содержащем оксиды Al, Cr и V, дегидрирование нафтенгов в циклоолефины – на оксидном катализаторе при температуре 500–600°C.

Катализаторы дегидрирования спиртов – в основном различные соединения меди, например хромат(III) меди, в некоторых случаях – нанесенные никелевые катализаторы, промотированные оловом.

Катализаторы окисления – вещества, ускоряющие реакции окисления молекулярным кислородом. Используются в процессах парциального (неполного) и глубокого окисления химических соединений.

Катализаторами парциального окисления органических соединений обычно являются оксиды. Из металлических катализаторов окисления используют лишь серебро. Оксидные катализаторы окисления, как правило, сложные многокомпонентные системы, состоящие из простых или сложных оксидов металлов V–VIII групп. Наиболее активны катализаторы окисления, обладающие высокой энергией связи «металл – кислород», такие как оксиды Mo, Bi, Co, Fe, K и др. Соединение этих оксидов в многокомпонентный катализатор окисления увеличивает его селективность.

В промышленности на катализаторах неполного окисления проводят ряд следующих многотоннажных процессов:

1. Окисление этилена до этиленоксида с использованием металлического Ag (10–15%), нанесенного на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающий малой удельной поверхностью; частичное отравление катализатора хлорсодержащими добавками увеличивает селективность катализатора.

2. Окисление CH_3OH в формальдегид; для смесей с соотношением $\text{CH}_3\text{OH} : \text{воздух} = 1 : 1$ используют проволочную сетку из Ag или Ag на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, для смесей с содержанием $\text{CH}_3\text{OH} < 9\%$ – $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3 + \text{MoO}_3$.

3. Окисление пропилена в акролеин, изобутилена в метакролеин и окислительный аммонолиз пропилена в акрилонитрил в присутствии молибдена висмута с добавками CoMoO_4 и молибдатов железа, а также в присутствии оксидных олово- и урансурьмяных катализаторов окисления. Последующее окисление акролеина и

метакролеина в акриловую и метакриловую кислоты происходит на оксидах V и Mo.

4. Окислительное дегидрирование бутилена в бутадиен, изопентана в изопрен, этилбензола в стирол в присутствии молибдена висмута или ферритных шпинелей, содержащих наряду с оксидами Fe оксиды Mn, Zr, Cr.

5. Окисление бензола в малеиновый ангидрид проводят на $V_2O_5 + MoO_3$, нафталина во фталевый ангидрид – на $V_2O_5 + K_2SO_4$, нанесенных на SiO_2 , *o*-ксилола во фталевый ангидрид – на ванадиевотитановом катализаторе окисления.

6. Окисление бутана в малеиновый ангидрид в присутствии ванадийфосфорных катализаторов окисления, модифицированных оксидами Ti, Zn, Te и др. Для неполного окисления CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8 селективные катализаторы окисления в промышленности не применяют.

Важнейший процесс окисления неорганических соединений – превращение SO_2 в SO_3 при получении H_2SO_4 . Для этого процесса используют металлические катализаторы окисления – Pt на Al_2O_3 или более активные и устойчивые ванадийоксидные катализаторы окисления, например бариево-алюмованадиевый $V_2O_5 \cdot 12SiO_2 \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 2K_2O \cdot 3BaO \cdot KCl$.

Катализаторы глубокого окисления – металлы платиновой группы – Pt, Pd, Rh, реже Ni и Co, а также простые и сложные оксиды металлов VI–VIII групп. Металлические катализаторы окисления отличаются высокой активностью при различных температурах. Их используют при дожигании примесей углеводородов, H_2 и CO, содержащихся в воздухе производств, помещений, в выхлопных газах автомобилей. Для увеличения удельной поверхности Pt и Pd наносят на Al_2O_3 , находящийся на поверхности специального огнеупорного керамического носителя; подобные катализаторы окисления имеют форму шариков или блоков со сквозными каналами.

Среди оксидных катализаторов окисления наиболее активны соединения с низкой энергией связи «металл – кислород». Они обычно эффективны в процессах, протекающих при комнатной температуре. Наиболее активные катализаторы глубокого окисления – сложные оксиды типа шпинелей, такие как хроматы(III) и кобальтаты(III) Fe, Mn, Co, Cr, а также Co_3O_4 и оксиды типа перовскитов, например $LaCoO_3$. При окислении CO в замкнутых системах жизнеобеспечения и в

каталитических обогревателях применяют смешанный катализатор $CoCr_2O_4 + Co_3O_4$. В противогасах для защиты от CO используют гопкалитовые патроны, содержащие катализаторы окисления состава: 50% MnO_2 , 30% CuO, 15% Co_2O_3 , 5% Ag_2O ; такой катализатор окисления катализирует реакцию окисления CO до CO_2 и активен выше $0^\circ C$ в отсутствие паров воды.

Окисление углеводородов до CO_2 и H_2O проводят в основном на оксидных катализаторах окисления. При окислении CH_4 наиболее активны Co_3O_4 , Cr_2O_3 , MnO, CuO и NiO. Окисление C_2H_4 при $250\text{--}400^\circ C$ селективно проводят на Cr_2O_3 , при $450\text{--}600^\circ C$ – на Co_3O_4 или CuO. Пропан обычно окисляют в присутствии Cr_2O_3 , NiO, MoO или V_2O_5 . Общих закономерностей в подборе катализаторов окисления углеводородов не существует.

К глубокому окислению относят также превращение NH_3 в NO в производстве HNO_3 ; катализатор – сетка из сплавов Pt с Rh.

Катализаторы полимеризации – вещества, возбуждающие полимеризацию. Ранее катализаторами полимеризации называли любой реагент, способствующий протеканию полимеризации. По мере изучения конкретных процессов выяснилось, что некоторые реагенты необратимо расходуются на стадии возбуждения полимеризации и входят (в виде концевых групп) в состав образующегося полимера, например при радикальной (часто анионной) полимеризации. Такие реагенты названы *инициаторами*. Термин «катализаторы полимеризации» обычно относят к возбудителям катионной, координационно-ионной и реже анионной полимеризации, хотя и в этих процессах механизм не всегда отвечает классическому определению катализа.

Основная роль катализаторов полимеризации – создание активных центров, на которых осуществляется рост макромолекулы. Наряду с природой мономера и среды, природа катализатора определяет механизм процесса, кинетические характеристики элементарных актов, молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение и пространственную структуру образующегося полимера. В зависимости от природы активных центров различают ионные (катионные и анионные), металлокомплексные, металлоорганические и оксидометаллические катализаторы полимеризации.

К *ионным* катализаторам катионной полимеризации относят

протонные и апротонные кислоты (HF, H₂SO₄, AlCl₃, BF₃, FeCl₃ и др.), соли карбония, например Ph₃C⁺SbCl₄[−], оксония (R₃O⁺SbF₆[−]) и др. Все они – акцепторы электронов и электронных пар. Большую роль в формировании активных центров играют микропримеси воды, спиртов и других доноров протона. Эффективность катионных катализаторов полимеризации зависит от величины кислотности комплекса, образующегося при взаимодействии компонентов катализатора с мономером.

В промышленности, используя эти катализаторы, синтезируют ряд полимеров. Так, полиизобутилен с молекулярной массой 150–225 тыс. получают полимеризацией изобутилена в присутствии BF₃ при температурах от –80 до –100°C, бутилкаучук – сополимеризацией изобутилена и изопрена при температурах от –80 до –95°C в присутствии AlCl₃ или протонированием комплексов этилалюминийсесквихлорида (C₂H₅)₃Al₂Cl₃, полиформальдегид – полимеризацией триоксана в присутствии комплексов BF₃ или солей карбония. Для получения кумароноинденовых смол в качестве катализаторов используют обычно H₂SO₄ (реакция изотермическая, протекает мгновенно), безводный AlCl₃ (время реакции 20–40 мин, температура 100–120°C) или эфиры BF₃.

Катализаторы *анионной полимеризации* – щелочные металлы, их алкоголяты, нафтид Na, NaNH₂, Ph₃CNa, реактивы Гриньяра, литийорганические соединения и другие агенты основного характера. В их присутствии полимеризуются мономеры с пониженной электронной плотностью у двойной связи CH₂=CHX, где X – NO₂, CN, COOR, C₆H₅, CH=CH₂, а также некоторые лактоны, силоксаны и др. Процессы с участием катализаторов анионной полимеризации в ряде случаев характеризуются низкой скоростью передачи и обрыва цепи, что приводит к образованию так называемых живущих полимеров.

В промышленности такие катализаторы используют для синтеза каучуков, полиамидов, полисилоксанов и др. Так, синтез каучука из бутадиена может быть осуществлен под действием металлического Na (по Лебедеву) или Li, промышленный синтез полиизопрена – под действием металлического Li, синтез поли-ε-капроамида – в присутствии гидроксидов, карбонатов или гидридов щелочных металлов при 140–260°C.

Металлокомплексные катализаторы полимеризации получают

взаимодействием соединений переходных металлов IV–VIII групп (TiCl₃, TiCl₄, VCl₄, VOCl₃, ZrCl₄, NiCl₂ и др.) с органическими производными металлов I–III групп (например, AlR₃, AlR₂Cl, ZnR₂, RMgCl). Такие катализаторы полимеризации называются *катализаторами Циглера – Натта*.

Широкое распространение находят металлокомплексные каталитические системы, закрепленные на неорганические и органические носители. При использовании твердых и нанесенных комплексных катализаторов полимеризации большое значение имеет их дисперсный состав, площадь поверхности, объем пор, прочность. На твердых микрокатализаторах можно получать в ходе синтеза частицы полимера заданного размера. Наиболее перспективны для полимеризации олефинов катализаторы Циглера – Натта, получаемые закреплением галогенидов Ti и V на поверхности носителей, содержащих Mg (например, MgO, MgCl₂, полиэтилен с привитыми фрагментами MgR и MgCl). С использованием таких титан-магниевого катализаторов можно получать несколько тонн полиэтилена и около 100 кг полипропилена на 1 г катализатора.

С использованием металлокомплексных катализаторов полимеризации получают стереорегулярные полимеры. Например, катализаторы полимеризации на основе растворимых соединений Zr и метил-алюмоксанов [Al(CH₃)O]₆ проявляют высокую активность при полимеризации этилена (25–10⁶ г полиэтилена на 1 г Zr); в их присутствии можно получать полиолефины со специальными веществами. Так, при полимеризации пропилена в присутствии метилалюмоксана и *бис*-циклопентадиенилцирконийдихлорида образуется атактический полипропилен, в присутствии алюмоксана и хирального этилен-*бис*-тетрагидроинденилцирконийдихлорида – изотактический полипропилен, под действием оптически активного изомера цирконоцена и алюмоксана – оптически активный полимер. Стереоспецифичность действия металлокомплексных катализаторов полимеризации определяется природой переходного металла, лигандным окружением центрального атома, типом решетки катализатора и носителя и т. п.

Металлоорганические катализаторы полимеризации – органические производные металлов IV–VIII групп. Используются для полимеризации диенов, ацетиленов, циклоолефинов. Активные центры полимеризации диенов – π-аллильные комплексы металлов,

строение которых определяет микроструктуру образующегося полимера. Полимеризация циклоолефинов протекает с участием активных центров, включающих карбениевые комплексы типа $\sim\text{CH}_2\text{:MX}$.

Оксиднометаллические катализаторы полимеризации обычно содержат оксиды Cr, Co и Mo. Используются, как и металлоорганические катализаторы полимеризации, для полимеризации олефинов и диенов. Например, для полимеризации этилена (130–160°C, давление 4 МПа) применяют оксиднохромовый катализатор с содержанием Cr на носителе (обычно алюмосиликате) около 25% по массе. Стереоспецифичность этих катализаторов полимеризации значительно ниже, чем металлокомплексных.

Катализаторы процессов нефтепереработки ускоряют каталитический крекинг, гидрообессеривание, гидрокрекинг, гидродеароматизацию, риформинг и др.

Катализаторы крекинга – главным образом цеолитсодержащие; обычно микросферические (пылевидные) с размером частиц 20–100 мкм. Содержат 12–25% по массе цеолита типа Y в декационированной форме с редкоземельными элементами (РЗЭ) (остаточное количество $\text{Na}_2\text{O} < 1\%$) и 35–50% Al_2O_3 . Основные физико-химические показатели: насыпная масса 0,7–0,9 г/см³, удельная поверхность 90–180 м²/г, удельный объем пор 0,4–0,5 см³/г, средний радиус пор 3,0–4,0 нм, степень превращения стандартного сырья на катализаторе, стабилизированном обработкой водяным паром при 775°C в течение 6 ч (индекс стабильной активности), 48–55%. Основной способ получения состоит из следующих операций: введение в гель или золь SiO_2 цеолита и (или) каолина, гомогенизация смеси, активация растворами солей РЗЭ, распылительная сушка, в процессе которой происходит формирование частиц катализатора, и прокаливание. В так называемых гелевых схемах получения для удаления ионов натрия из матрицы катализатора гель промывают до или после распылительной сушки. Использование такого катализатора в современных установках обеспечивает получение 42–48% по массе высокооктанового бензина, 15–20% легкого газойля и 12–20% газа при расходе катализатора 0,1–0,5 кг/т переработанного сырья. Катализатор регенерируют нагреванием при 700–760°C до остаточного содержания кокса 0,05–0,15%. При этом для дожигания СО в регенераторе к основному катализатору добавляют специальный (0,05–0,1% Pt на Al_2O_3), позволяющий увеличить глубину выжигания кокса, повысить на

3–5% выход бензина и полностью исключить выбросы СО в атмосферу.

Особенность так называемой золевой технологии – формирование структуры гранул и осуществление гелеобразования в процессе распыления, сушки суспензии, содержащей все необходимые компоненты катализатора. На заключительной стадии может быть использована промывка катализатора с целью более полного удаления ионов натрия. По этой технологии обычно получают высокоглиноземные катализаторы, содержащие до 50% Al_2O_3 , а также более 20% ультрастабильного цеолита типа Y в декационированной форме с РЗЭ. Используют их обычно для крекинга мазута.

При получении шариковых катализаторов сначала формуют шарики алюмосиликата с одновременным введением суспензии цеолита, которые далее подвергают синерезису, катионному обмену, активации и термической обработке. Такой катализатор с диаметром частиц 3–6 мм содержит (% по массе): 10–11 Al_2O_3 , 84–87 SiO_2 , 0,2–0,4 Fe_2O_3 , 3,5–3,7 РЗЭ (La_2O_3), 0,27–0,3 Na_2O ; насыпная масса 0,68–0,69 г/см³, удельная поверхность 230–260 м²/г, удельный объем пор 0,5–0,53 см³/г, средний диаметр пор 7,0–8,0 нм, индекс стабильной активности

49–55%. Средний срок сменяемости промышленного катализатора крекинга 5–6 лет.

Катализаторы гидрообессеривания нефтепродуктов – преимущественно алюмокобальтмолибденовые и алюмоникельмолибденовые, содержащие (% по массе): 2–7 CoO (NiO), 12–20 MoO_3 , 63–76 Al_2O_3 . Основные промышленные способы получения – соосаждение гидроксидов металлов в водной суспензии $\text{Al}(\text{OH})_3$ или пропитка водными растворами солей металлов сформованного и прокаленного носителя. По первому способу полученную каталитическую массу отжимают на фильтре, промывают водой, упаривают, формуют, сушат и прокаливают; по второму – из $\text{Al}(\text{OH})_3$ готовят носитель с заданной пористой структурой в виде прокаленных гранул, на которые затем наносят металлы адсорбцией из водных растворов солей, сушат и прокаливают. Активность катализаторов, приготовленных методом пропитки, как правило, выше, чем полученных методом соосаждения. Выпускают катализаторы обычно в оксидной форме. Перед использованием в них вводят серу: осернение с помощью H_2S (3–10% по массе) проводят в газовой фазе в токе H_2 при ступенчатом повышении температуры в интервале 300–

370°C; осернение с помощью сырья, содержащего 1–2% по массе сераорганических соединений, – при 270–330°C, скорость подъема температуры 12–25°C/ч; при использовании для осернения элементарной серы в реактор поверх слоя катализатора загружают 3–8% по массе S, нагревают до 120–140°C при 0,5–0,7 МПа, через 2–2,5 ч температуру повышают до 180–200°C, давление до 2–2,5 МПа и выдерживают 2–3 ч. Такие катализаторы характеризуются удельной поверхностью 160–250 м²/г, насыпной массой 500–800 кг/м³, удельным объемом пор 0,4–0,7 см³/г, диаметром пор 4,0–8,0 нм. Некоторые катализаторы гидрообессеривания содержат промоторы – SiO₂, TiO₂, ZrO₂ и др. в количестве до 10% по массе. Степень обессеривания сырья 70–99%. Срок службы катализатора 2–6 лет с числом регенераций 1–3.

Катализаторы деароматизации – в основном металлы VIII группы (Ni, Pt, Pd, Rh, Ru), нанесенные в количестве 0,4–1% по массе на Al₂O₃, цеолит или др., а также сульфиды Ni, Co, Mo и W. Металлические катализаторы на Al₂O₃ наиболее активны, однако чувствительны к контактному ядам, поэтому требуется предварительная очистка сырья от сераорганических соединений; металлические катализаторы на цеолитах можно использовать для переработки сырья с содержанием сераорганических соединений до 0,2% по массе. Сульфидные катализаторы не восприимчивы к контактному ядам.

Металлические катализаторы на Al₂O₃ получают пропиткой сформованного и прокаленного носителя водными растворами солей, цеолитсодержащие – введением металла (металлов) в цеолитный компонент катионным обменом с последующим формованием и термообработкой, а также нанесением металла на внешнюю поверхность цеолитных кристаллов с последующим формованием со связующим (γ-Al₂O₃) и термообработкой или нанесением металла на связующее с последующим формованием с цеолитом. Общая стадия – подготовка цеолита (декатионирование, катионный обмен, деалюминирование). Для получения термостабильного цеолитного компонента с низким содержанием Na₂O применяют ступенчатое деалюминирование с использованием комплексобразователя или одновременное деалюминирование и катионный обмен при повышенной температуре. Цеолитсодержащие катализаторы активируют термообработкой в

атмосфере H₂, O₂, воздуха или инертного газа, в результате которой происходит удаление адсорбционной воды и формирование активной металлической фазы в мелкодисперсном состоянии. Катализаторы, предназначенные для переработки сернистого сырья, подвергают предварительному осернению аналогично катализатору гидрообессеривания.

Катализаторы гидрокрекинга полифункциональны, так как обеспечивают одновременное протекание реакций крекинга, гидрирования, изомеризации, гидрообессеривания. В зависимости от целевой направленности процесса, технологии и вида сырья применяют один полифункциональный катализатор или систему катализаторов. Для гидрокрекинга вакуумного газойля с преимущественным получением бензиновых фракций наиболее эффективны катализаторы на основе поливалентных катионных форм цеолита типа Y со степенями декатионирования 45–60% и катионного обмена с PЗЭ 40–45%. Гидрирующую функцию в таких катализаторах выполняют металлы Pt-группы или оксиды Ni (Co) и Mo; для усиления крекирующей функции в катализатор вводят галогениды или оксиды металлов, а также проводят деалюминирование цеолита. Для получения реактивных и дизельных топлив наиболее эффективны цеолитсодержащие катализаторы на основе декатионированных форм фожазитов с PЗЭ в сочетании с оксидами Ni, Mo и Al, а также катализаторы на основе гидросиликатов Ni, Co и Mg. Для гидрокрекинга прямогонных бензинов применяют катализатор, содержащий до 60% по массе цеолита типа Y с PЗЭ в сочетании с оксидами Ni и Mo, нанесенными на Al₂O₃.

Процесс селективного гидрокрекинга высокопарафинистого сырья проводят на цеолитах со специфическим молекулярно-ситовым действием по отношению к парафинам (морденит, эрионит, оффретит, высококремнеземистые цеолиты типа пентасила). Катализаторы состоят из 60–70% по массе модифицированного цеолита (обычно в H- или катионной форме), гидрирующего металла (обычно металла Pt-группы в количестве 0,1–10% или оксидов Ni (Co), Mo (W) в количестве 2–10% по массе) и связующего (обычно Al₂O₃). На высококремнеземистых цеолитах или на катализаторах типа эрионита при 340–400°C, 3–4 МПа и объемной скорости 1,5–2,5 ч⁻¹ из прямогонных фракций или бензолно-толуольных рафинатов получают бензин А-76 с выходом 85–95%. В аналогичных

условиях гидрокрекингом вакуумного газойля высокопарафинистых нефтей в присутствии катализаторов на основе высококремнеземистых цеолитов получают основу турбинных, трансформаторных, изоляционных и индустриальных масел.

Катализаторы риформинга полифункциональны. Гидрирующую и дегидрирующую функцию осуществляют металлы VIII группы (Pt, Pd), кислотную – носитель (Al_2O_3), в который обычно вводят галоген. В промышленных установках применяют алюмоплатиновые (содержание Pt 0,5–0,65% по массе, галогена 0,7–1,75%), а также били или полиметаллические катализаторы – алюмоплатиновые (0,3–0,4% по массе Pt), промотированные Re, Ir, Ge, Pb, Sn и другими металлами.

Получают катализаторы риформинга обычно пропиткой носителя раствором платинохлористоводородной кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; промотеры вводят в катализатор в виде водных растворов солей. Для всех катализаторов риформинга требуется глубокая очистка сырья от соединений серы (до $(1-4) \cdot 10^{-4}\%$ по массе) и осушка циркуляционного газа (содержание влаги не более $(4-5) \cdot 10^{-5}\%$ по массе).

Катализаторы синтеза на основе CO и H_2 применяются для получения из смеси CO и H_2 углеводородов и органических соединений, содержащих функциональные группы.

Для синтеза углеводородов используют главным образом никелевые, кобальтовые и железные катализаторы. Те из них, в которых активным началом является Ni^0 , применяют в производстве метана из CO и H_2 , содержащихся в газах синтеза NH_3 , металлургических и различных химических производств. Получают их осаждением из растворов солей Ni на носитель (Al_2O_3 , алюминат K, SiO_2 или др.) с последующим прокаливанием и восстановлением H_2 , а также сплавлением, спеканием или напылением металла. Катализаторы активны при атмосферном давлении и 200–300°C.

Для синтеза жидких и твердых углеводородов используют в основном кобальтовые и железные катализаторы. Первые получают осаждением Co на носитель из растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ под действием соды или пропиткой носителя тем же раствором с последующей сушкой (100°C) и восстановлением H_2 при 350–400°C. Активный катализатор содержит 30–33% Co. Носители – синтетические алюмосиликаты, кизельгур, цеолиты и цеолитсодержащие

композиции.

Введение в состав катализатора ZrO_2 или TiO_2 повышает выход высших парафиновых углеводородов. Синтез бензина и дизельного топлива в промышленности осуществляют из CO и H_2 (получают из природного газа или угля) с использованием катализатора, содержащего 33% Co (восстановлен до Co^0 на 50–55%), 3,3% MgO , 3,3% ZrO_2 , 60,4% аморфного алюмосиликата или кизельгура. Реакцию осуществляют при 170–200°C и давлении 0,1–1 МПа.

Железные катализаторы могут быть осажденными и плавными. Первые получают обработкой раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (с небольшим количеством $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) содой с последующим смешением с жидким стеклом и восстановлением водородом при 230°C. Полученный катализатор содержит около 74% Fe (в том числе 20–30% Fe^0 , 45–50% Fe^{2+} и 30–35% Fe^{3+}), 18% SiO_2 , 4% K_2O и 4% металлической меди. Синтез углеводородов проводят с использованием стационарного слоя катализатора при 220–250°C и давлении 2,5 МПа. При атмосферном давлении идет преимущественно образование смеси олефинов $\text{C}_2\text{--C}_4$ и CH_4 . Плавные железные катализаторы получают плавлением природной руды или окарины проката с последующим промотированием (например, MgO , CoO , TiO_2) и восстановлением водородом в псевдоожиженном слое при 400°C. Синтез углеводородов осуществляют в реакторах со взвешенным слоем порошкообразного катализатора при 200–280°C и давлении 2–2,5 МПа. Для синтеза алканов $\text{C}_1\text{--C}_4$ активен также $\text{Rh}(\text{CO})_12\text{--AlCl}_3\text{--Al}$, работающий при 150–170°C и атмосферном давлении.

Среди катализаторов синтеза спиртов и других органических соединений, содержащих функциональные группы, наиболее распространены оксидные катализаторы, содержащие оксиды Zn и Cr или Cu, Zn и Cr. Для синтеза так называемого изобутилового масла в промышленности применяют смесь ZnO и Cr_2O_3 в соотношении 1 : 1, промотированный оксид K_2O (1% по массе) на графите. Образующийся продукт содержит 50–55% CH_3OH , 10–13% изобутанола, по 1–3% пропанола, олефинов, кетонов и высших спиртов, 22–26% воды.

Для синтеза спиртов, гликолей, альдегидов, карбоновых кислот и их ангидридов используют также комплексные соединения металлов VIII группы, например Rh, Ru, Pd, Os, с добавлением сокатализаторов (галогеноводородов, алкилгалогенидов) и фосфинов.

Каталитический крекинг – термokatалитическая переработка нефтяного сырья с целью получения продуктов меньшей молекулярной массы – компонентов высокооктановых бензинов, легкого газойля, углеводородных газов C_3 – C_4 и др. Каталитический крекинг – один из важнейших процессов, обеспечивающих глубокую переработку нефти. Внедрению каталитического крекинга в промышленность в конце 30-х гг. XX в. (США) способствовало создание эффективного с большим сроком службы катализатора на основе алюмосиликатов (Э. Гудри, 1936). Основное достоинство процесса – большая эксплуатационная гибкость: возможность перерабатывать практически любые нефтяные фракции в высококачественные продукты; сравнительная легкость совмещения с другими процессами, например с алкилированием, гидрокрекингом, гидроочисткой, адсорбционной очисткой, деасфальтизацией и т. д. Такой универсальностью объясняется весьма значительная доля каталитического крекинга в общем объеме переработки нефти, например в 1984 г. в США – более 30%, в Западной Европе – 10%.

1.9.4. Физико-химические основы процесса каталитического крекинга

Каталитический крекинг проводят в прямоточных реакторах с восходящим потоком микросферического катализатора (так называемых лифт-реакторах) или в реакторах с нисходящим компактным слоем шарикового катализатора. Отработанный катализатор непрерывно выводят из реакторов и подвергают регенерации путем выжига кокса в отдельном аппарате. Типичные для обеих модификаций процесса рабочие параметры: температура соответственно в реакторе и регенераторе 450–520 и 650–750°C; давление до 0,4 МПа; время контакта углеводородного сырья с микросферическим катализатором около 3 с, объемная скорость подачи сырья для каталитического крекинга с шариковым катализатором 1–3 ч⁻¹; массовое соотношение катализатор : сырье, или кратность циркуляции катализатора, от 3 : 1 до 8 : 1, расход катализатора 0,3–0,4 кг/т сырья.

В обоих случаях при каталитическом крекинге происходят следующие основные реакции: разрыв связей C–C, так называемое перераспределение водорода (гидрирование и дегидрирование),

деалкилирование, дегидроциклизация, полимеризация, конденсация. Соотношение скоростей этих реакций зависит от состава сырья, типа катализатора и условий проведения процесса.

При каталитическом крекинге парафинов образуются главным образом менее высокомолекулярные алканы и олефины, причем содержание последних увеличивается с повышением молекулярной массы сырья. Более высокомолекулярные парафины расщепляются легче в отличие от низкомолекулярных. Крекинг парафинов нормального строения сопровождается вторичными реакциями, приводящими к образованию ароматических углеводородов и кокса, и обычно происходит труднее и менее глубоко, чем расщепление изопарафинов. Нафтеновые углеводороды с длинными алкильными цепями при каталитическом крекинге превращаются в алкилнафтеновые или алкилароматические углеводороды со сравнительно короткими боковыми цепями. Крекинг ароматических углеводородов (преимущественно алкилароматических) сопровождается их деалкилированием и переалкилированием, а также конденсацией. При деалкилировании образуются парафины, олефины и алкилароматические соединения меньшей молекулярной массы. Реакционная способность ароматических углеводородов возрастает с увеличением их молекулярной массы. Конденсация ароматических углеводородов друг с другом или с непредельными соединениями приводит к образованию полициклических углеводородов, что способствует отложению кокса на поверхности катализатора.

Наряду с упомянутыми происходят следующие важные вторичные реакции: изомеризация, полимеризация, циклизация и другие реакции с участием олефинов, образующихся при крекинге сырья; алкилирование ароматических углеводородов, приводящее к более тяжелым продуктам, которые способны алкилироваться дальше или конденсироваться с образованием кокса и т. д. Поскольку отложению кокса на поверхности катализатора способствуют все вторичные реакции, интенсивность их оценивают соотношением выходов бензина и кокса. Чем выше это соотношение, тем селективнее процесс.

Количество и качество продуктов крекинга зависят от характера сырья, типа катализатора и технологического режима процесса. При этом влияние заданных параметров (давление, температура нагрева сырья в трубчатой печи и реакторе, а также время контакта исходной фракции с катализатором) оценивают обычно по изменению степени

превращения сырья. Последняя равна сумме выходов бензина, газообразных углеводородов и кокса и достигает на современных установках каталитического крекинга 70–80% по массе.

Выбор температуры определяется характеристиками катализатора и сырья и, прежде всего, временем их контакта, технологической схемой и назначением процесса, устройством реакторного блока. Повышение температуры способствует возрастанию глубины конверсии сырья, постепенному уменьшению выхода бензина, усилению коксообразования, а также увеличению степени ароматизации продуктов крекинга, что приводит к повышению октанового числа бензина и снижению цетанового числа компонентов дизельного топлива. Максимальный выход газойлевых фракций достигается при сравнительно низких температурах крекинга, бензина и углеводородов C_3 – C_4 – при высоких.

Изменение времени контакта сырья с катализатором сказывается на степени его превращения и выходах продуктов крекинга (рис. 1.11). Чем меньше продолжительность пребывания сырья в реакционной зоне, тем ниже глубина его конверсии. Уменьшение времени контакта может быть скомпенсировано более высокой активностью катализатора и повышением температуры. При равных активности катализатора и температуре возрастание времени контакта приводит к увеличению степени превращения сырья.



Рис. 1.11. Влияние времени контакта сырья с катализатором на степень его превращения (1), выходы бензина (2), газообразных углеводородов (3), легкого газойля (4), кокса (5) и изменение активности катализатора (6) при постоянной температуре

На первых промышленных установках каталитического крекинга давление в реакторе и регенераторе не превышало 0,07 МПа. В дальнейшем с целью интенсификации выжиг кокса с поверхности катализатора давление было увеличено до 0,4 МПа. При этом возрастание затрат энергии на сжатие воздуха, подаваемого на регенерацию катализатора, компенсируется, как правило, использованием энергии отходящих дымовых газов, образующихся при выжиге кокса, например установкой турбины для привода воздушного компрессора. Поскольку с увеличением давления коксообразование значительно возрастает, выход кокса стремятся уменьшить разбавлением сырья обычно водяным паром, что особенно важно при переработке тяжелого нефтяного сырья.

Один из основных параметров каталитического крекинга – кратность циркуляции катализатора. Регулирование ее позволяет поддерживать тепловой баланс процесса, стабилизировать работу установки крекинга и обеспечить необходимые технико-экономические показатели. Количество циркулирующего катализатора на установках большой единичной мощности очень велико, например на установке мощностью 2 млн. т/год перерабатываемого сырья – от 1000 до 1500 т/ч.

Каталитический крекинг может осуществляться как с поглощением теплоты (разрыв связей $C-C$), так и с ее выделением (например, гидрирование, изомеризация, алкилирование, циклизация). В основном преобладают эндотермические реакции, при этом суммарный тепловой эффект определяется различными факторами, например характеристиками катализатора и сырья и степенью его превращения. Необходимая для проведения процесса теплота выделяется при выжиге кокса с поверхности катализатора.

Первыми катализаторами каталитического крекинга служили кислые глины (монтмориллониты), замененные затем аморфными алюмосиликатами, которые применяли более 30 лет. С начала 70-х гг. XX в. в технологии каталитического крекинга используют кристаллические алюмосиликаты или цеолитсодержащие катализаторы. Известно более 100 их модификаций для крекинга, различающихся по структуре, составу, свойствам и назначению.

Содержание важнейших компонентов (%): цеолита 18–50, РЗЭ 1,5–4,5, Al_2O_3 до 50. Основные достоинства: высокая активность, стабильность (устойчивость к каталитическим ядам и повышенным температурам), селективность, механическая прочность, хорошая

текучесть, небольшой расход и др. По активности и селективности цеолитсодержащие катализаторы значительно превосходят аморфные алюмосиликаты.

Активность катализаторов крекинга принято оценивать по выходу бензина, например при переработке сырья на стационарном слое катализатора (табл. 1.3). В начале работы установки крекинга на свежезагруженном катализаторе наблюдается заметное уменьшение его активности, однако в дальнейшем она становится постоянной (равновесной).

Таблица 1.3

Выход продуктов при крекинге парафинистого газойля, % по массе

Продукт	Катализатор	
	аморфный	цеолитсодержащий
Бензин	38	45
Легкий газойль	24	20
Тяжелый газойль	12	10
Смесь углеводородов C ₃ –C ₄ (жирный газ)	16	18
Смесь углеводородов C ₁ –C ₂ и H ₂ (сухой газ)	4	3
Кокс	6	4

В условиях коксообразования, совместного действия высоких температур, каталитических ядов и других факторов поддержание активности катализатора обеспечивается его стабильностью. Созданы катализаторы, которые сохраняют необходимые эксплуатационные свойства даже при накоплении на их поверхности содержащихся в сырье металлов, преимущественно Ni и V, в количествах, во много раз превышающих обычно наблюдаемые (10–12 тыс. мас. ч. на млн.). Для повышения стабильности катализаторов применяют разные методы, например улучшают их структуру.

Селективность кристаллических алюмосиликатов также выше, чем аморфных: при одинаковой степени превращения сырья (например, 80%) выход бензина увеличивается вследствие снижения выходов газообразных продуктов и кокса (табл. 1.3). Снижение расхода катализатора обеспечивается наряду с его стабильностью повышенной механической прочностью и плотностью (чем она больше, тем меньше потери с газовыми потоками).

Текучесть и устойчивая циркуляция катализатора в оси зависят от его гранулометрического состава – распределения частиц по

размерам. Преобладающий размер шариков для установок с движущимся катализатором от 3 до 4 мм. Оптимальное распределение по размерам частиц для установок с микросферическим катализатором составляет:

Фракция, мкм	Содержание, % по массе
0–20	1,5–2,0
0–40	16–17
0–80	65–70
0–105	85–90
0–149	98,5–99

При приготовлении катализаторов содержание мелких (до 40 мкм) и крупных (более 105 мкм) фракций ограничивается из-за неудовлетворительного улавливания в циклонах и меньшей прочности. На практике преобладает средний размер частиц около 60 мкм.

Для повышения эффективности каталитического крекинга созданы также пассиваторы на основе Sb, позволяющие уменьшить дезактивирующее действие металлов (Ni, V); промоторы для окисления CO, образующегося при выжиге кокса; добавки для связывания S, способствующие снижению выбросов в окружающую среду оксидов серы, и т. д.

В связи с необходимостью углубления переработки нефти в качестве сырья для каталитического крекинга все шире используются тяжелые нефтяные фракции с высоким содержанием металлов и коксообразующих веществ. В случае переработки такого сырья расход катализатора для поддержания нужной его активности существенно возрастает (иногда до 3–4 кг/т сырья) вследствие отравления его металлами и воздействия повышенных температур при регенерации. Поэтому одно из направлений совершенствования каталитического крекинга – создание катализаторов с повышенной термической стабильностью, способных при низком расходе длительный период сохранять высокую активность. Кроме того, разрабатываются катализаторы с целью повышения октанового числа бензина, достижения максимального выхода средних дистиллятных фракций и др.

Сырье и целевые продукты. Сырье: легкое – керосино-газойлевые фракции (выкипают в пределах 200–350°C), тяжелое – вакуумные газойли (350–500°C). В СССР особенно распространены вакуумные газойли (например, западносибирской нефти) с концом кипения около 500°C, характеристики которых приведены ниже:

Плотность (при 20°C), г/см ³	0,903–0,910
Фракционный состав, °C	
начало кипения	312–330
выкипает	
10%	370–390
50%	430–440
90%	474–505
конец кипения	510–515
Углеводородный состав, % по массе	
парафино-нафтеновые	46–48
ароматические	52–54
Содержание	
металлов (Ni или V), мас. ч. на млн.	0,25–0,35
азота, % по массе	0,10–0,12
серы, % по массе	1,5–1,8
Коксуемость, % по массе	0,1–0,2

Примеси в сырье металлов, коксообразующих веществ, а также азотистых и сернистых соединений оказывают отрицательное влияние на каталитический крекинг. Так, при повышенном содержании Ni увеличивается коксообразование. Возрастанию отложений кокса способствует также повышение коксуемости сырья. Увеличение содержания азота приводит к дезактивации и снижению селективности катализатора, возрастание содержания соединений серы – к повышению ее концентрации в продуктах крекинга. Поэтому стремятся ограничить, например, коксуемость исходных нефтяных фракций значением, не превышающим 0,3% по массе, а содержание в сырье Ni + V и Na – 1 мас. ч. на млн.

Один из самых рациональных способов подготовки нефтяных фракций для каталитического крекинга – гидроочистка, позволяющая значительно повысить степень превращения сырья и выход бензина, а также снизить коксообразование и содержание серы в продуктах крекинга.

В табл. 1.4 приведены данные по гидроочистке и каталитическому крекингу в лифт-реакторе тяжелых фракций западносибирской нефти.

Таблица 1.4

Влияние гидроочистки на качество и результаты крекинга вакуумного газойля

Показатель	Сырье	
	прямогонное (неочищенное)	гидроочищенное
<i>Качество сырья</i>		

Плотность (при 20°C), г/см ³	0,940	0,840
Фракционный состав, °C		
выкипает 5%	275	265
50%	410	399
95%	498	496
Содержание, % по массе		
азота	0,4	0,3
серы	1,3	0,2
<i>Основные характеристики крекинга</i>		
Степень превращения, % по массе	65,0	69,5
Выход, % по массе		
бензина	42,7	48,1
кокса	5,5	4,6

При каталитическом крекинге обычно около 40% серы, содержащейся в сырье, превращается в H₂S, а 3–4 и 20–28% попадают соответственно в бензиновую фракцию и легкий газойль, остальное количество – в тяжелый газойль и кокс. Посредством гидроочистки удастся, как правило, снизить выбросы с топочными газами регенератора оксидов серы и ее содержание в бензине (до 0,1%) и легком газойле (до 0,5%).

С начала 80-х гг. XX в. благодаря созданию специальных катализаторов появилась возможность использовать в качестве сырья некоторые *мазуты* (табл. 1.5). При этом мазуты типов I и II можно подвергать каталитическому крекингу непосредственно, мазуты типа III – после предварительной подготовки (гидроочистки, деметаллизации, деасфальтизации с применением селективных растворителей или адсорбционно-каталитической очистки).

Таблица 1.5

Характеристики некоторых мазутов как сырья для каталитического крекинга

Тип	Содержание металлов, мас. ч. на млн.	Коксуемость, % по массе
I	До 10	До 5
II	До 30	5–10
III	До 30	10–20

Основные целевые продукты каталитического крекинга (табл. 1.6): бензин (фракция C₅– 195°C, средний выход 45% в расчете на массу сырья), газообразные углеводороды (C₃–C₄, 18%), легкий газойль (фракция 195–350°C, 19%), тяжелый газойль (фракция выше 350°C, 10%); побочные продукты: сухой газ (2%), кокс (4–5%). Бензиновую фракцию с октановым

числом по исследовательскому методу 91–94 используют как компонент товарных бензинов, углеводороды C_3 – C_4 – для алкилирования, а также в виде сжиженного газа или для получения метил-*трет*-бутилового эфира, применяемого как альтернативное топливо. Легкий газойль – компонент дизельного топлива с цетановым числом 20; в мягких условиях крекинга (температура около 450°C, время контакта около 1 с, малоактивный катализатор) удастся снизить степень ароматизации продукта и повысить его цетановое число примерно до 30.

Таблица 1.6

Варианты каталитического крекинга с максимальным отбором бензина или легкого газойля

Выход, % по массе	Вариант 1	Вариант 2
Бензин	48	35
Легкий газойль	15	30
Углеводороды C_3 – C_4	22	15

Тяжелый газойль – компонент топочного мазута или сырье для коксования. В качестве целевых продуктов выделяют также: фракцию 195–270°C – сырье для производства реактивных топлив, нафталина и др.; ароматизированную фракцию 270–420°C – сырье для получения технического углерода (сажи) или флотореагентов. Сухой газ применяют как топливо, кокс сжигают в регенераторе.

Схемы промышленных установок. Принципиальная технологическая схема выглядит следующим образом: подогрев сырья в трубчатой печи; смешение нагретого сырья с потоком регенерирующего катализатора; собственно каталитический крекинг в реакторе; разделение реакционной смеси в ректификационной колонне на целевые продукты; конденсация, охлаждение и вывод продуктов с установки; обработка катализатора водяным паром в десорбере; выжиг в регенераторе кокса, отложившегося на поверхности катализатора, и возврат его в реактор.

Наиболее распространены установки каталитического крекинга с микросферическим катализатором (рис. 1.12). Подогретое в трубчатой печи (топке) сырье подают в так называемый узел захвата, где оно тонко распыливается и встречается с потоком регенерирующего катализатора. Крекинг осуществляют, как правило, в лифт-реакторе в режиме пневмотранспорта: катализатор перемещается снизу вверх парами сырья при линейных скоростях потока

10–12 м/с. Высота реактора (который представляет собой стальную футерованную изнутри трубу), обеспечивающая необходимое время контакта сырья с катализатором, обычно составляет 30–35 м. Применяют также реакторы других конструкций, например с кипящим слоем катализатора. Пары продуктов крекинга и непревращенное сырье после отделения от катализатора в циклонных сепараторах, расположенных в сепарационном пространстве реактора, разделяют в ректификационной колонне, из которой в систему возвращают так называемый шлам – смесь тяжелого газойля с катализатором. Отработанный катализатор из сепараторов поступает в десорбер, где с поверхности катализатора отдувают адсорбированные и увлеченные потоком углеводороды.

Выжиг кокса, содержание которого на катализаторе достигает 0,8–1,0% по массе, проводят нагретым воздухом в регенераторе – стальном цилиндрическом аппарате высотой до 30 м. Типичные параметры регенерации: количество катализатора 85% от всей загрузки (остальная часть – в реакторе и десорбере); расход воздуха на 1 кг кокса 12–15 кг; время выжиг кокса от 5 до 30 мин; интенсивность выжиг от 20 до 80 кг/ч на 1 т катализатора; остаточное содержание кокса от 0,1 до 0,25%. Теплоту топочных газов, образующихся при выжиге кокса и сгорании CO, используют для получения водяного пара в котле-утилизаторе. В ряде случаев дожиг CO наряду с применением промоторов проводят также термически (при температурах до 830°C). Выбор условий регенерации, типа (стабильности) и количества догружаемого свежего катализатора позволяет установить его равновесную оптимальную активность и необходимые выходы целевых продуктов. Регенерированный катализатор снова самотеком поступает в лифт-реактор и таким образом непрерывно циркулирует в системе.

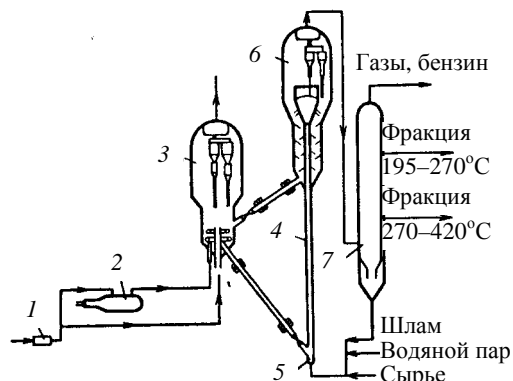


Рис. 1.12. Установка крекинга с микросферическим катализатором:
1 – воздушный компрессор; 2 – топка; 3 – регенератор; 4 – лифт-реактор;
5 – узел распила (захвата) сырья; 6 – десорбер;
7 – ректификационная колонна

Основные особенности установок каталитического крекинга с лифт-реакторами: большая единичная мощность (до 4–5 млн. т/год перерабатываемого сырья); высокотемпературная регенерация катализатора под повышенным давлением (до 0,4 МПа); применение эффективных циклонных сепараторов; длительность межремонтного пробега до 3–4 лет. Находят применение системы с двумя, а также с секционированными регенераторами, работающими по противоточной схеме (катализатор движется сверху вниз навстречу воздуху) для достижения большей глубины регенерации. Тенденция на переработку тяжелого сырья требует создания специальных устройств с целью более тщательного его распыливания для облегчения испарения в узле контакта с потоком катализатора, отвода из регенератора избытка теплоты и т. д.

Установки каталитического крекинга с движущимся слоем шарикового катализатора еще находятся в эксплуатации, но вследствие недостаточной экономической эффективности свое значение утратили.

1.9.5. Каталитический риформинг

Под каталитическим риформингом понимают каталитическую переработку бензиновых фракций (в основном прямогонных) под

давлением H_2 с целью получения высокооктановых автомобильных бензинов, ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов и др.) и водородсодержащего газа. Каталитический риформинг – один из важнейших процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Первые промышленные установки (40-е гг. XX в., США), на которых использовали алюмомолибденовый катализатор, называли установками *гидроформинга*; при переходе на платиновые катализаторы последние практически полностью заменены так называемыми установками платформинга, мощность которых обычно составляет 0,3–1,0 млн. т/год перерабатываемого сырья.

Физико-химические основы процесса. Каталитический риформинг осуществляют в реакторах с неподвижным или движущимся слоем катализатора. В первом случае процесс проводят под давлением 1,5–4 МПа, что обеспечивает достаточную продолжительность работы катализатора без регенерации. Во втором случае (давление около 1 МПа) катализатор непрерывно выводят из реакторов и подвергают регенерации в отдельном аппарате.

Несмотря на разницу в технологическом оформлении и катализаторах, общий характер превращений углеводородов в обоих случаях одинаковый, различаются только скорости отдельных реакций. Основные процессы каталитического риформинга приводят к образованию ароматических и изопарафиновых углеводородов. Ароматические углеводороды получают в результате дегидрирования 6-членных и дегидроизомеризации алкилированных 5-членных нафтеновых

углеводородов, а также дегидроциклизации парафиновых углеводородов. Изопарафиновые углеводороды образуются главным обра-

зом при изомеризации и гидрокрекинге более высокомолекулярных парафиновых углеводородов. Одновременно происходят побочные реакции – гидрирование и полимеризация непредельных углеводородов, деалкилирование и конденсация ароматических углеводородов, способствующие отложению кокса на поверхности катализатора.

При каталитическом риформинге нафтеновые углеводороды на 90–95% превращаются в ароматические; степень конверсии парафиновых углеводородов зависит от давления (табл. 1.7). С повышением общего

давления и одновременно парциального давления H_2 снижается выход ароматических углеводородов и интенсифицируется разложение парафинов; кроме того, уменьшается коксообразование и увеличивается продолжительность работы катализатора без регенерации.

Таблица 1.7

Влияние давления на каталитический риформинг бензиновой фракции 85–180°C

Показатель	Давление, МПа		
	0,7	2,5	3,5
Выход (в расчете на сырье), % по массе бензина C_{5+} (температура конца кипения 203°C)	90,0	80,0	74,0
водорода	3,5	2,0	1,0
углеводородных газов C_1-C_4	6,5	18,0	25,0
Степень превращения парафинов, мол. % в ароматические углеводороды	45,0	38,0	25,0
в продукты гидрокрекинга	20,0	33,0	45,0
Продолжительность работы катализатора без регенерации	Около 1 месяца	До 1 года	Более 1 года

Повышение температуры и увеличение времени контакта сырья с катализатором (снижение объемной скорости подачи сырья) способствует повышению степени ароматизации и октанового числа бензина; с возрастанием объемного соотношения водородсодержащий газ : сырье уменьшается коксообразование и увеличивается продолжительность работы катализатора.

Суммарный тепловой эффект каталитического риформинга определяется соотношением глубин протекания отдельных реакций (дегидрогенизация и дегидроизомеризация происходят с поглощением теплоты, гидрокрекинг – с ее выделением) и составляет от –420 до –1260 кДж/кг. Вследствие высокой эндотермичности процесса реакционный объем в промышленных установках разделен, как правило, на три ступени (реактора), причем каждая из них работает в режиме, близком к адиабатическому. Между реакторами устанавливают межступенчатые подогреватели газосырьевой смеси. В первых ступенях поглощение теплоты велико, так как содержание нафтенов в сырье максимальное. С целью равномерного подвода теплоты катализатор размещают по реакторам неравномерно: в

первом – наименьшее количество, в последнем – наибольшее.

При каталитическом риформинге используют алюмоплатиновые катализаторы – металлическую Pt, нанесенную на поверхность Al_2O_3 , обработанного хлористыми или фтористыми соединениями (содержание Pt от 0,36 до 0,62%, галогенов от 0,7 до 1,75%). Увеличение активности, селективности действия и стабильности алюмоплатиновых катализаторов достигается введением в них специальных добавок (Re и Ir – для гидрирования соединений, предшествующих образованию кокса на катализаторе, Ge, Sn и Pb – для предотвращения блокирования Pt коксом). Полиметаллические катализаторы по сравнению с алюмоплатиновыми позволяют осуществлять каталитический риформинг в более жестких условиях, что способствует увеличению выхода целевых продуктов. Катализаторы весьма чувствительны к каталитическим ядам. Так, при проведении процесса на полиметаллических катализаторах содержание в сырье S, N и H_2O не должно превышать соответственно 1; 1,5 и 3 мг/кг, а Pb, As и Cu – соответственно 20,1 и 25 мг/т. Поэтому с целью удаления из сырья сернистых, азотистых, кислородсодержащих и металлоорганических соединений установки каталитического риформинга оборудованы специальными блоками гидроочистки с применением алюмокобальтмолибденового или алюмоникельмолибденового катализатора. Типичные параметры гидроочистки: температура 330–400°C, давление 2–4 МПа, объемная скорость подачи сырья 6–8 ч⁻¹, объемное соотношение водородсодержащий газ : сырье = (100–500) : 1. Необходимый для гидроочистки H_2 (расход на 1 м³ сырья – до 50 м³) поступает с установок каталитического риформинга.

Сырье и характеристики целевых продуктов. Сырье – бензиновые фракции, выкипающие в пределах 60–190°C. Для получения автомобильных бензинов обычно применяют фракции 85–180°C.

Выход и качество бензина (табл. 1.8) и состав водородсодержащего газа (табл. 1.9) зависят от свойств сырья, используемого катализатора и режима процесса. Для установок с неподвижным слоем катализатора выходы бензина (с октановым числом 95 по исследовательскому методу) и H_2 в зависимости от содержания ароматических и нафтеновых углеводородов и фракционного состава сырья показаны на рис. 1.13.

При получении ароматических углеводородов в качестве сырья применяют узкие бензиновые фракции: 62–85°C – для производства

бензола, 95–120°С – толуола, 120–140°С – ксилолов (табл. 1.10). При одновременном получении нескольких ароматических углеводородов фракционный состав сырья должен быть расширен.

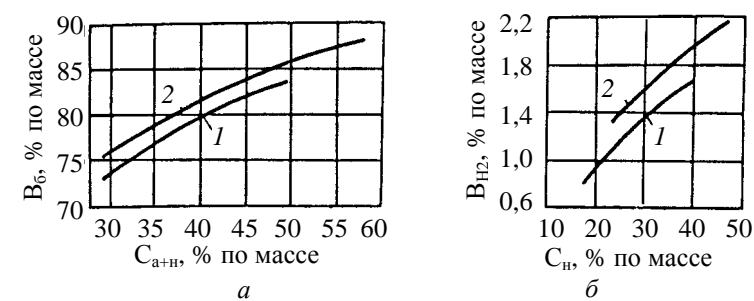


Рис. 1.13. Влияние углеводородного состава сырья на выходы бензина с октановым числом 95 по исследовательскому методу (а) и водорода (б): 1 – фракция, выкипающая в пределах 85–180°С; 2 – то же в пределах 105–180°С; B_6 , B_{H_2} – выходы соответственно бензина и водорода; C_{a+n} – суммарное содержание в сырье ароматических и нафтеновых углеводородов; C_n – содержание в сырье нафтеновых углеводородов

Таблица 1.8
Типичные характеристики бензина, получаемого при каталитическом риформинге

Показатель	Основное число по исследовательскому методу	
	90	95
Плотность (при 20°С), г/см ³	0,785	0,738
Фракционный состав, °С		
начало кипения	49	42
выкипает		
10%	82	76
50%	135	137
90%	172	170
конец кипения	195	195
Углеводородный состав, % по массе		
непредельные	1	1
ароматические	60	65
парафиновые + нафтеновые	39	34
Октановое число (по моторному методу)	80	85

Для выделения ароматических углеводородов из жидких продуктов используют специальные методы, так как парафиновые и нафтеновые

углеводороды близки по температурам кипения к ароматическим углеводородам и образуют с ними азеотропные смеси. Бензол, толуол и смесь ксилолов выделяют жидкостной экстракцией с помощью полиэтиленгликолей или сульфолана, индивидуальные углеводороды C_8 и C_9 – адсорбцией и кристаллизацией (*m*- и *n*-ксилолы) или сверхчеткой ректификацией (этилбензол, *o*-ксилол, 1,2,4-триметилбензол). Некоторые свойства указанных углеводородов приведены в табл. 1.11.

Таблица 1.9
Типичный состав водородсодержащего газа, получаемого при каталитическом риформинге, % по объему

Компонент	Бензин с октановым числом по исследовательскому методу	
	90	95
Водород	89	70
Метан	8	13
Этан	2	9
Пропан	1	5
Бутан и выше	–	3

Таблица 1.10
Выход ароматических углеводородов при переработке узких нефтяных фракций, содержащих около 65% парафиновых углеводородов, % по массе

Углеводород	Пределы кипения сырья, °С				
	62–85	62–105	62–140	85–140	120–140
Бензол	22	12	7	–	–
Толуол	12	20	20	20	10
Смесь ксилолов (так называемый технический ксилол)	2	5	17	30	35
Углеводороды C_9	–	10	10	10	15

Таблица 1.11
Свойства ароматических углеводородов, получаемых при каталитическом риформинге

Углеводород	Плотность при 20°С, г/см ³	Температурный интервал вскипания продукта в количестве 5–95%, °С	Степень чистоты продукта, мол. %
Бензол	0,878	0,2	99,9
Толуол	0,866	0,3	99,5
Этилбензол	0,867	0,2	99,6
<i>o</i> -Ксилол	0,879	0,3	99,2
<i>m</i> -Ксилол	0,864	0,5	99,0
<i>n</i> -Ксилол	0,861	0,3	99,5
1,2,4-Триметилбензол	0,876	0,5	99,0

Схемы промышленных установок. Принципиальная

технологическая схема каталитического риформинга: предварительная гидроочистка сырья; смешение очищенного сырья с водородсодержащим газом и подогрев смеси в теплообменнике; собственно каталитический риформинг смеси последовательно в трех (иногда в четырех) реакторах – стальных цилиндрических аппаратах; охлаждение полученного гидрогенизата; отделение последнего от водородсодержащего газа в сепараторе высокого давления и от углеводородных газов в сепараторе низкого давления с последующей ректификацией на целевые продукты и их стабилизацией; выделение ароматических углеводородов (только при целевом получении индивидуальных соединений); осушка газов и их очистка от примесей.

На установке каталитического риформинга с неподвижным слоем катализатора (рис. 1.14) гидроочищенное сырье подвергают предварительной стабилизации и ректификации в специальной колонне.

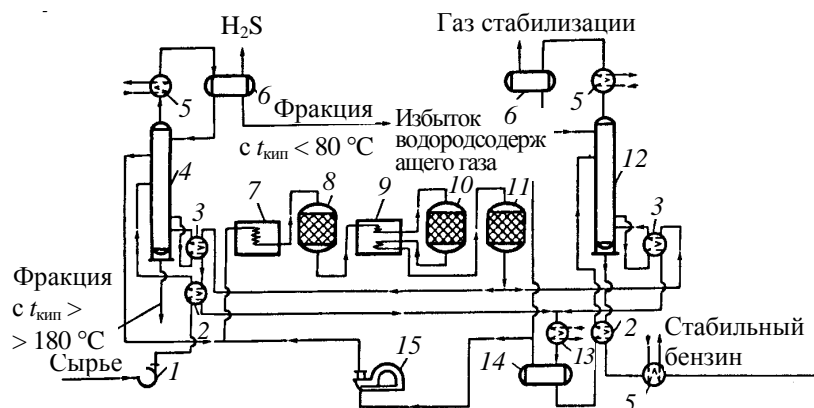


Рис. 1.14. Схема промышленной установки каталитического риформинга с неподвижным слоем катализатора:

- 1 – сырьевой насос; 2 – теплообменники; 3 – рибойлеры; 4 – колонна для предварительной стабилизации и ректификации сырья; 5, 13 – холодильники; 6 – емкости для орошения колонн; 7 – печь для нагрева сырья и циркулирующего водородсодержащего газа; 8, 10, 11 – реакторы; 9 – печь для межреакторного нагрева сырьевой смеси; 12 – колонна для стабилизации жидких продуктов; 14 – газосепаратор высокого давления; 15 – компрессор для циркуляции водородсодержащего газа

Из верхней части колонны отводятся легкие фракции, выкипающие

до 80–190°C, и H_2S . Для переработки отбирают фракцию, выкипающую в пределах 80–190°C; она в смеси с циркулирующим водородсодержащим газом поступает в три последовательно соединенных реактора. Жидкие продукты стабилизируются в специальной колонне, газообразные подаются в компрессор для циркуляции водородсодержащего газа. Типичные параметры процесса: температура 490–530°C, давление 2–3,5 МПа, объемная скорость подачи сырья 1,5–2,5 ч⁻¹, объемное соотношение водородсодержащий газ : сырье = 1500 : 1.

На установке каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора (рис. 1.15) три реактора, выполненных в виде единой конструкции, расположены один над другим. Катализатор из первого (верхнего) реактора перетекает во второй и из второго – в третий, откуда подается в специальный регенератор. Регенерированный катализатор вновь поступает в первый реактор.

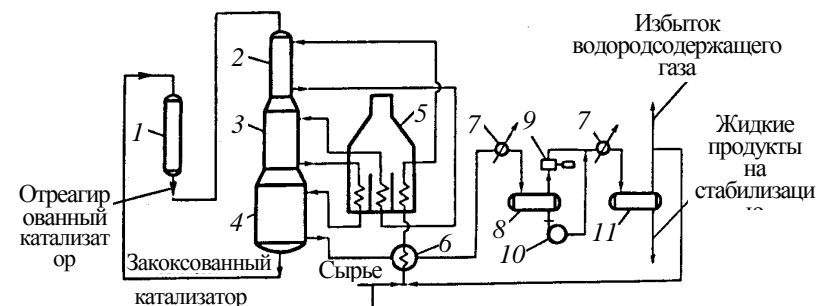


Рис. 1.15. Схема промышленной установки каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора:

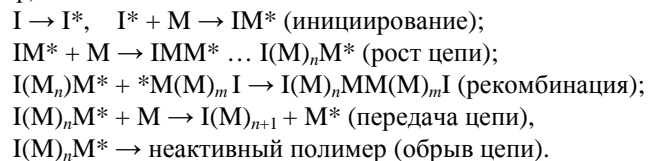
- 1 – регенератор; 2–4 – реакторы; 5 – многокамерный нагреватель; 6 – теплообменник; 7 – холодильники; 8, 11 – газосепараторы соответственно низкого и высокого давления; 9 – компрессор для циркуляции водородсодержащего газа; 10 – насос

Благодаря непрерывному выводу катализатора из реакционных зон активность его значительно выше, чем на установках каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора. Типичные параметры процесса: температура 490–540°C, давление 0,7–1,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 2–3 ч⁻¹, объемное соотношение водородсодержащий газ : сырье = (500–800) : 1.

Часть 2. ТЕОРИЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Многие органические соединения с кратными связями $>C=C<$, $-C\equiv C-$, $>C=O$, $>C=N$, $-C\equiv N$, а также циклические соединения способны в определенных условиях за счет раскрытия кратных связей или напряженных циклов образовывать длинные линейные цепи: $nM \rightarrow [-M-]_n$. Эти цепи содержат повторяющиеся звенья, идентичные по составу мономерам, и образуются без потери какого-либо фрагмента молекулы мономера. Полимеры такого типа называют аддиционными, а процесс их образования – полимеризацией. Полимеризация – цепной процесс, включающий три стадии: инициирование (образование активных центров); рост цепи вследствие присоединения молекул мономера к образовавшимся активным центрам; обрыв цепи в результате реакции активного центра с инициатором, другими активными центрами, с примесями или со специально вводимыми веществами. Общая схема полимеризации, независимо от природы активных центров, представляется следующим образом (звездочкой обозначен активный центр):



Центрами роста цепи могут быть свободные радикалы, анионы, катионы, комплексные соединения.

Химическое строение мономера предопределяет отношение ненасыщенных связей в них к активным центрам той или иной природы (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Способность к цепной полимеризации ненасыщенных мономеров

Мономер	Тип инициирования			
	радикальный	катионный	анионный	ионно-координационный
1	2	3	4	5

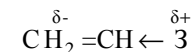
Этилен	+	+	+	+
α -Олефины	–	–	–	+

Окончание табл. 2.1

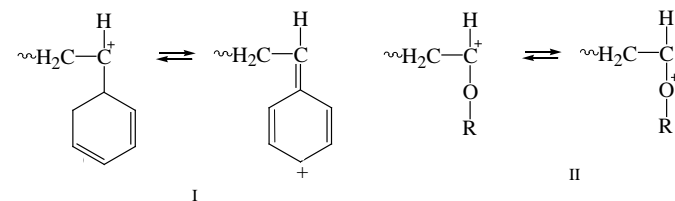
1	2	3	4	5
Диены-1,3	+	+	+	+
Стирол и его замещенные	+	+	+	+
Галогенированные олефины	+	–	–	+
Сложные виниловые эфиры	+	–	–	+
Акрилаты, акрилонитрил	+	–	+	–
Альдегиды, кетоны	–	+	+	–
Изоцианаты, нитрилы, ацетиленовые соединения	–	–	+	–

Видно, что большинство виниловых мономеров ($>C=C<$) подвергается радикальной полимеризации, в то время как карбонильные, изоцианатные и нитрильные – анионной, вследствие высокой поляризации в них кратных связей.

Индуктивное и резонансное влияние заместителя у двойной связи $>C=C<$ определяет тип полимеризации. Электронодонорные заместители (З – алкил-, фенил-, алкокси-, алкенил-радикалы) увеличивают электронную плотность двойной связи $C=C$:

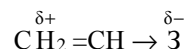


и облегчают присоединение ее к катионным частицам. Кроме того, электронодонорные заместители стабилизируют растущие макрорадикалы вследствие резонансного взаимодействия (делокализации положительного заряда):

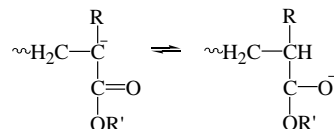


где I – полимеризация стирола; II – полимеризация простых виниловых эфиров.

Электроакцепторные заместители (З – CN и C=O) в альдегидах, кетонах, ненасыщенных кислотах, сложных эфирах облегчают атаку двойной связи анионными частицами вследствие уменьшения на ней электронной плотности:



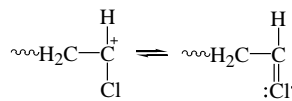
Эти заместители также стабилизируют растущие макроанионы вследствие делокализации отрицательного заряда:



(R – H, CH₃; R' – органический радикал).

Поскольку стабилизирующим эффектом по отношению к растущему иону обладают также электронодонорные фенильная и алкенильная группы, то стирол и бутадиен способны к полимеризации как по катионному, так и по анионному механизму.

В то же время слабые электронодонорные резонансные и слабые электроноакцепторные индуктивные эффекты галогенов в галогеналкиленах практически не отражаются на способности к ионной полимеризации, например винилхлорид полимеризуется преимущественно по радикальному типу. Радикальные частицы электрически нейтральны, поэтому требования для атаки π-связи и стабилизации растущего радикала не такие жесткие, как в ионной полимеризации. Растущие радикалы резонансно стабилизированы с большинством заместителей, например



Резонансная стабилизация растущих радикалов путем делокализации свободного электрона между двумя или несколькими атомами облегчает протекание радикальной полимеризации виниловых мономеров.

Необходимые для начала радикальной полимеризации иницирующие свободные радикалы получают:

- 1) введением в мономер веществ, способных распадаться с образованием радикалов;
- 2) генерацией свободных радикалов нагреванием мономера; облучением мономера УФ-светом; воздействием на мономер γ- и рентгеновских лучей, ускоренных электронов.

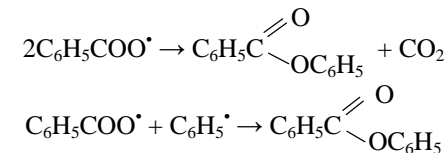
Инициаторы свободнорадикальной полимеризации – вещества, распадающиеся при умеренных температурах с образованием свободных радикалов (табл. 2.2).

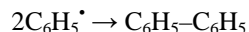
Таблица 2.2

Основные инициаторы радикальной полимеризации

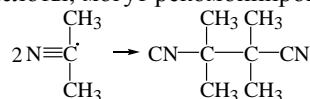
Название	Схема распада	Температурный интервал, °C
<i>Распад по связи O–O</i>		
Гидроперекись третичного бутила	$(\text{CH}_3)_3\text{COOH} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{CH}_3^\bullet + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	80–140
Гидроперекись кумола	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^\bullet + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	80–140
Перекись бензоила	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{—COO})_2 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\bullet \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5^\bullet + 2\text{CO}_2$	100–170
Перекись водорода	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HO}^\bullet$	40–80
Персульфаты щелочных металлов, NH ₄	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow 2^\bullet\text{SO}_4^-$ (ион-радикал)	50–70
Пероксидкарбонаты R=C ₆ H ₁₁ (циклогексил)	$\text{ROC(=O)—O—O—C(=O)R} \rightarrow 2\text{RO}^\bullet + 2\text{CO}_2$	10–80
<i>Распад по связи C–N</i>		
Динитрил азодиизомасляной кислоты	$\text{NC—C(CH}_3)_2\text{—N=N—C(CH}_3)_2\text{—CN} \rightarrow 2\text{NC—C(CH}_3)_2^\bullet + \text{N}_2$	50–80
<i>Распад по связи N–N</i>		
Диазоаминосоединения	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN=NR} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^\bullet + \text{R}^\bullet + \text{N}_2$	50–120
<i>Распад по связи C–C</i>		
Гексахлорэтан	$\text{Cl}_3\text{C—CCl}_3 \rightarrow 2\text{CCl}_3^\bullet$	100
Гексафенилэтан	$\text{Ph}_3\text{C—CPh}_3 \rightarrow 2\text{CPh}_3^\bullet$	0–100

Обычно часть радикалов, образовавшихся при распаде инициатора, расходуется в побочных реакциях, не связанных с полимеризацией, образуя неактивные продукты, например:

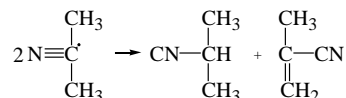




Радикалы, образовавшиеся при распаде динитрила азодиизомасляной кислоты, могут рекомбинировать:



или диспропорционировать:



Метильные радикалы, генерируемые при распаде гидроперекиси третбутила, способны димеризоваться или реагировать с гидроксильными радикалами:



Для учета доли свободных радикалов, участвующих в иницировании полимеризации, введено понятие эффективности иницирования f ($f = 0,40\text{--}0,99$). Так, в процессе полимеризации стирола в массе при 73°C для перекиси бензола $f = 0,99$, для динитрила азодиизомасляной кислоты $f = 0,60$, для перекиси лаурила $f = 0,55$. Считается $f = \text{const}$ в течение всего процесса полимеризации.

Скорость реакции распада инициатора можно представить уравнением

$$r_{\text{расп}} = k_{\text{расп}} [\text{In}], \quad (2.1)$$

где $k_{\text{расп}}$ – константа распада; $[\text{In}]$ – концентрация инициатора.

Скорость иницирования полимеризации представляется уравнением

$$r_{\text{и}} = 2V_{\text{расп}} = 2k_{\text{расп}} [\text{In}]. \quad (2.2)$$

Если один из двух образующихся при распаде инициатора радикалов не активен, то множитель 2 опускают.

С учетом эффективности иницирования

$$r_{\text{и}} = 2k_{\text{расп}} f [\text{In}] \quad (2.3)$$

и после замены $2k_{\text{расп}} f$ на $k_{\text{и}}$:

$$r_{\text{и}} = k_{\text{и}} [\text{In}]. \quad (2.4)$$

Для большинства инициаторов энергия активации термораспада составляет $125\text{--}146$ кДж/моль (табл. 2.3).

Распад инициаторов ускоряется в присутствии специальных добавок – промоторов, вступающих в реакцию с инициатором.

Электронодонорные заместители, введенные в молекулу перекиси бензоила, увеличивают электронную плотность бензольных колец и снижают устойчивость соединения, повышая *скорость иницирования*. К таким высокоэффективным инициаторам относится *n,n'*-диметоксиперекись бензоила: $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5\text{COOCC}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$.

Таблица 2.3

Константы скорости иницирования и энергия активации термораспада инициаторов

Инициатор	$T, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{и}}, \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$	$E_{\text{a}}, \text{кДж/моль}$
Гидроперекись третбутила	160	0,40	130
Гидроперекись кумола	150	–	125
Перекись третбутила	130	3,0	150
Перекись кумола	115	1,6	170
Перекись бензоила	85	4,7	113
Перекись ацетила	80	8,7	123
Динитрил азодиизомасляной кислоты	60	0,85	112

Наоборот, электроноакцепторные заместители (NO_2 , CN) повышают устойчивость инициатора, снижают скорость иницирования.

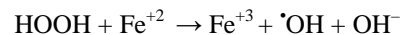
Влияние заместителя на распад бензоилперекисей выражается зависимостью типа уравнения Гаммета:

$$\lg(k / k_0) = \rho \lg(\sigma_1 + \sigma_2), \quad (2.5)$$

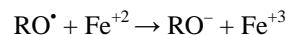
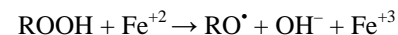
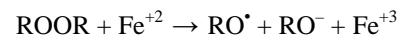
где k, k_0 – константы скорости распада замещенной и незамещенной перекиси бензоила; σ_1, σ_2 – соответствующие константы Гаммета для заместителей в обоих инициаторах. Постоянная реакции ρ для распада в диоксане при 80°C равна 0,38. Значение σ -констант Гаммета для важнейших заместителей: *n*-метокси – (–0,268), *n*-третбутил – (–0,197); *n*-метил – (–0,170); *m*-метил – (–0,069), *m*-метокси – (+0,115), *n*-хлор – (+0,227), *n*-бром – (+0,232), *m*-хлор – (+0,373), *m*-бром – (+0,391); *m*-CN – (+0,517); *n*-CN – (+0,650) (см. табл. 1.1).

Эффективными инициаторами полимеризации являются азосоединения, распадающиеся легче перекисных. Скорость полимеризации в их присутствии выше.

Скорость распада перекисных и гидроперекисных инициаторов значительно повышается в присутствии малых количеств промоторов. Например, при введении в эмульсию мономера, содержащую водный раствор H_2O_2 , соли двухвалентного железа происходит окисление Fe^{+2} до Fe^{+3} . Эта реакция сопровождается образованием радикала $\cdot\text{OH}$, который инициирует полимеризацию мономера:

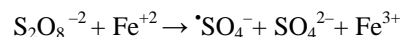


Окислительно-восстановительные реакции с образованием свободных радикалов протекают с пониженными значениями энергии активации, по сравнению с термораспадом перекисей. Это имеет место в реакции Fe^{+2} с перекисями и гидроперекисями:

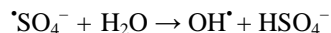


В присутствии мономера последняя реакция не идет.

Широко применяется окислительно-восстановительная система «персульфат – Fe^{+2} »:



В воде радикал-ион $\cdot\text{SO}_4^-$ реагирует по уравнению



Вместо солей металлов переменной валентности в качестве восстановителей также используют соединения: третичные амины, сульфиты.

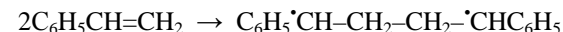
При применении окислительно-восстановительных систем полимеризация протекает с высокой скоростью при низкой температуре. Однако при слишком большой скорости образования радикалов преждевременно расходуется инициатор и снижается выход полимера. Для увеличения степени конверсии периодически вводят новые порции инициатора.

2.1.1. Иницирование радикальной полимеризации.

Рост цепи при радикальной полимеризации

При *термическом иницировании* источником свободных радикалов являются молекулы самих мономеров с повышенной кинетической энергией, сталкивающиеся друг с другом.

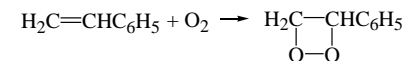
Практически термическое самоиницирование используют только при получении полистирола. Иницируют процесс полимеризации монарадикалы, хотя первичным является разрушение π -связи молекулы мономера с образованием бирадикала:



Как полагают, бирадикал в результате быстрого взаимодействия с мономером превращается в монарадикал, продолжающий рост цепи:

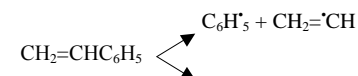


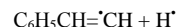
Скорость полимеризации стирола пропорциональна квадрату концентрации мономера. Отсюда можно заключить, что скорость иницирования мономера пропорциональна квадрату концентрации стирола. Термическая полимеризация в чистом виде редка, так как в мономерах присутствуют примеси, чаще всего кислород воздуха, взаимодействующий с виниловым мономером с образованием пероксидов:



которые, распадаясь на радикалы, инициируют полимеризацию.

Фотохимическое иницирование полимеризации происходит вследствие поглощения молекулой мономера кванта УФ-света и перехода молекулы в возбужденное состояние: $\text{M} \xrightarrow{h\nu} \text{M}^*$. Возбужденные молекулы мономера в результате гомологического распада образуют радикалы: $\text{M}^* \rightarrow \text{R}\cdot + \cdot\text{R}'$ способные инициировать полимеризацию. Природа их до конца не выяснена. Для стирола предполагают:





Скорость фотоиницирования равна

$$r_i = 2fI_{\text{полл}}, \quad (2.6)$$

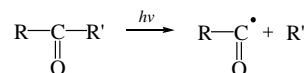
где $2f$ – квантовый выход (число радикалов, образовавшихся на один поглощенный квант и инициирующих полимеризацию); $I_{\text{полл}}$ – количество квантов света, поглощенного в единицу времени (с) в единице объема (л).

$$I_{\text{полл}} = I_0 \epsilon [M], \quad (2.7)$$

где I_0 – интенсивность падающего света; ϵ – коэффициент экстинкции. Отсюда:

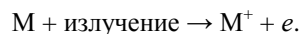
$$r_i = 2f\epsilon I_0 [M]. \quad (2.8)$$

Так как энергия активации E_a фотохимического инициирования равна 0, то суммарная энергия активации полимеризации значительно ниже, чем при вещественном или термическом инициировании. Поэтому винилхлорид можно полимеризовать под действием УФ-света при -35°C . В чистом виде фотохимическое инициирование применяют редко, чаще для облегчения распада инициаторов, что расширяет круг последних. Например, при УФ-облучении кетоны распадаются по схеме



Если под действием УФ-лучей молекулы мономера не переходят в возбужденное состояние, используют фотосенсибилизаторы – вещества, возбуждаемые квантами света и передающие энергию молекуле мономера, в результате последующего разложения которой и образуются активные радикалы. Сенсибилизаторы – бензофенон, красители (флуоресцеин, эозин).

Радиационное инициирование. Ионизирующее излучение из-за более высокой энергии оказывает на мономеры сложное действие. Вначале происходит ионизация:



Затем при диссоциации катиона может образоваться радикал: $\text{M}^+ \rightarrow \text{A}^{\cdot} + \text{B}^+$, точно так же, как и при присоединении выбитого электрона к катиону: $\text{B}^+ + e^- \rightarrow \text{B}^{\cdot}$.

В процессе радиолитического распада олефинов образуются катионы, анионы и радикалы. При комнатной и высоких температурах ионы нестабильны и диссоциируют с образованием радикалов. Радиолитическая радикальная полимеризация близка к фотохимической, ее также проводят с использованием других веществ, генерирующих при облучении активные свободные радикалы. Полимеризация акрилонитрила при -40°C идет по анионному механизму. Наименьшую скорость образования радикалов под влиянием γ -облучения имеет стирол, наибольшую – винилацетат.

Если мономер растворен, то при облучении молекулы растворителя разрушаются с образованием радикалов: $\text{CCl}_4 \rightarrow \cdot\text{CCl}_3 + \cdot\text{Cl}$ и процесс полимеризации ускоряется: $\cdot\text{CCl}_3 + \text{CH}_2=\text{CHR} \rightarrow \text{CCl}_3-\text{CH}_2\cdot\text{CHR}$. Однако это может послужить причиной прекращения роста макрорадикалов при повышенном содержании растворителя. Радикалы, образовавшиеся при распаде растворителя, присоединяются к растущей цепи, что прекращает полимеризацию. Скорость полимеризации прямо пропорциональна корню квадратному из интенсивности облучения. Молекулярная масса полимера возрастает с повышением температуры, а V_n не зависит от температуры.

Особенностью радиационной полимеризации является то, что под влиянием облучения происходят не только распад молекул мономера, но и деструкция образующегося полимера. При малых дозах – это отщепление от макромолекулы подвижных атомов водорода, галогена и т. д. В макромолекуле вновь появляются неспаренные электроны, т. е. образуются свободные макрорадикалы («живые» макромолекулы). К ним присоединяются молекулы мономера с образованием длинных боковых ответвлений (привитой полимер). При соединении двух «живых» макромолекул образуется сшитый полимер. Полимеризация этилена при воздействии γ -лучей осуществлена в промышленности при $T = 25^\circ\text{C}$ и $P = 13\text{--}20$ атм. Процесс при -78°C под воздействием γ -излучения Co^{60} протекает по катионному механизму.

Радиационное инициирование широко применяется для синтеза привитых сополимеров.

Рост цепи – основная элементарная реакция, определяющая общую скорость полимеризации, строение и размер макромолекул.

Рост цепи – это присоединение молекул мономера к растущему радикалу:

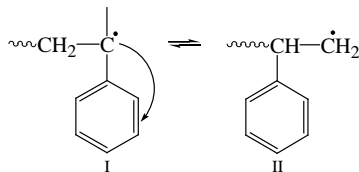


Скорость роста цепи r_p равна скорости исчезновения мономера:

$$d[\text{M}] / dt = r_p = k_p[\text{R}^\bullet][\text{M}]. \quad (2.9)$$

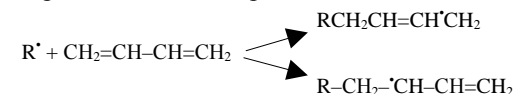
В результате роста цепи π -связь мономера превращается в две σ -связи полимера. Эта реакция сопровождается выделением теплоты за счет разности энергий двойной связи (605 кДж/моль) и двух простых связей ($2 \cdot 349,5$ кДж/моль). Для полимеризации мономеров с $>\text{C}=\text{C}<$ $\Delta H = 93,6$ кДж/моль. Для большинства виниловых и диеновых мономеров энергия активации роста цепи 28–40 кДж/моль, а константа роста k_p после присоединения первых 3–5 звеньев мономера постоянна и равна 10^2 – 10^4 л/(моль·с). Активность мономера в процессе роста цепи зависит от природы и числа заместителей, наличия сопряжения связей, полярности. Так как неспаренный электрон в растущем радикале находится во фрагменте, образованном присоединенной молекулой мономера, реакционная способность мономера и образованного из него радикала взаимосвязаны.

Для диенов (бутадиена, изопрена, хлорпрена), стирола и его производных, виниловых мономеров с полярными заместителями соблюдается правило: из малоактивного мономера образуются более реакционноспособные радикалы и наоборот. Например, при радикальной полимеризации стирола в результате сопряжения неспаренного электрона с π -электронами бензольного кольца электронная плотность у атома углерода СН-группы уменьшается и радикал I менее активен, чем радикал II, у которого такого сопряжения нет:

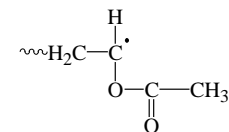


Поэтому при полимеризации активного мономера стирола энергетически более выгодно образование менее активного радикала I, при этом формирование цепи идет преимущественно по типу

«голова к хвосту». В тех случаях, когда разность энергий двух возможных радикалов мала, мономер входит в состав цепи в различных структурных формах. Так, при присоединении иницирующего радикала к молекуле бутадиена образуются два типа радикалов, которые близки по энергии:



Поэтому полибутадиен содержит 1,4-звенья (до 80%) и 1,2-звенья. При полимеризации малоактивного мономера винилацетата образуется радикал, в котором эффект сопряжения неспаренного электрона с другими связями близок к нулю, а виниловый радикал



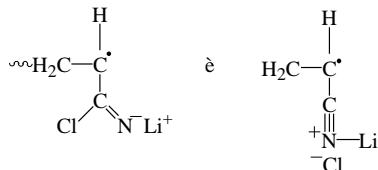
очень активен. Рассмотренное правило не строго. Большое значение имеет также природа субстрата, с которым реагирует радикал. Ниже приведены константы скоростей взаимодействия поли-стирольных ($\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{HC}_6\text{H}_5$) – k_p^{nc} и полиакрилонитрильных ($\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{HCN}$) – k_p^{nan} макро-радикалов с различными реагентами (субстратами), включая и мономеры:

Субстрат	FeCl_3	Акрилонитрил	Винилхлорид	Стирол	Триэтиламин (C_2H_5) ₃ N
$k_p^{\text{nc}} / k_p^{\text{nan}}$	100	2	0,05	0,002	0,0002

Видно, что при реакции с FeCl_3 полистирольный радикал в 100 раз активнее полиакрилонитрильного, хотя при реакции с триэтиламином последний в 5000 раз реакционноспособнее полистирольного радикала. Поэтому сравнительная оценка активности должна проводиться по отношению к одному и тому же реагенту (или мономеру). На реакционную способность мономеров и радикалов оказывают влияние реакционная среда (растворитель) и комплексообразователи. Мономеры метилметакрилат и винилацетат образуют комплексы с ароматическими растворителями. Образование водородной связи

при полимеризации в воде и водно-органических средах непредельных кислот, амидов, аминов, спиртов повышает k_p .

Добавка LiCl при полимеризации акрилонитрила в диметилформамиде приводит к образованию комплексов



и повышает k_p с $1,96 \cdot 10^3$ до $3,68 \cdot 10^3$ л/моль·с. Заранее приготовленный комплекс акрилонитрила с $ZnCl_2$ полимеризуется в 300 раз быстрее, чем чистый акрилонитрил.

Существует несколько подходов для анализа активности радикалов. *Схема Алфрея – Прайса* предполагает, что мономер или радикал характеризуется двумя параметрами: общей активностью (P для мономера (М) и Q для радикала (R)) и полярностью (e), одинаковой для М и R (табл. 2.4). Константы скорости реакции радикала X^\bullet с мономерами X и Y описываются уравнениями:

$$k_{XX} = P_X Q_X \exp(-e_X^2) \quad \text{и} \quad k_{XY} = P_X Q_Y \exp(-e_X e_Y). \quad (2.10)$$

Таблица 2.4

Параметры Q и e некоторых мономеров

Мономер	Q	e
Винилацетат	0,026	-0,22
Винилхлорид	0,044	0,20
Метилметакрилат	0,74	0,40
Акрилонитрил	0,60	1,20
Стирол	1,00	-0,80
Акриловая кислота	1,15	0,77
Метакриловая кислота	2,34	0,65
Бутадиен	2,39	-1,05

Аналогичные уравнения могут быть записаны и для константы скорости реакции радикала Y^\bullet с мономерами Y и X. Обычно параметры Q и e для мономеров находят из опытов по сополимеризации, используя данные для стандартного мономера – стирола: $Q = 1,0$; $e = -0,8$.

При сополимеризации мономеров X и Y их относительную активность выражают как

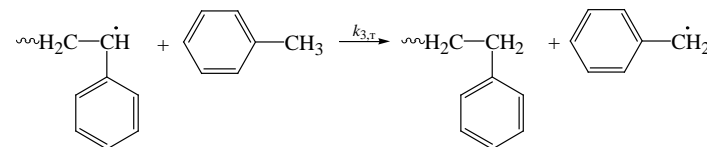
$$r_X = \frac{k_{XX}}{k_{XY}} \quad \text{и} \quad r_Y = \frac{k_{YY}}{k_{YX}}, \quad (2.11)$$

где k_{XX} и k_{YY} – константы скорости взаимодействия соответствующих радикалов со «своим» мономером; k_{YX} и k_{XY} – с «чужим».

Из уравнений (2.10), (2.11) следует:

$$r_X = \frac{Q_X}{Q_Y} \exp[-e_X(e_X - e_Y)], \quad r_Y = \frac{Q_Y}{Q_X} \exp[-e_Y(e_Y - e_X)]. \quad (2.12)$$

В *методе Бэмфорда* за стандарт взята реакция радикала с толуолом:



Принято, что скорость этого превращения в большей мере определяется общей реакционной способностью радикала. За ее меру приняты: десятичный логарифм константы скорости реакции $k_{3,T}$ и его зависимость от природы радикала, которую выражают индукционной константой заместителей – константой Гаммета σ (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Константы скорости роста цепи k_p , взаимодействия радикала с толуолом $k_{3,T}$ ($T = 60^\circ$) и константы Гаммета σ

Мономер, из которого получен радикал	k_p , л/(моль·с)	$k_{3,T}$, л/(моль·с)	σ
Стирол	174	0,0021	-0,01
Метилметакрилат	734	0,0125	0,28
Метакрилонитрил	201	0,020	0,49
Акрилонитрил	2458	0,785	0,66
Метилакрилат	2090	0,560	0,45
Винилацетат	3700	7,730	0,31

Константа скорости роста цепи k_p коррелирует с σ . Константы скорости реакции радикала с данным субстратом k (в том числе k_p , когда субстрат – собственный мономер) связаны с $k_{3,T}$ соотношением

$$\log k = \log k_{3,T} + \alpha\sigma + \beta, \quad (2.13)$$

где α , β – константы для данного субстрата, характеризующие его реакционную способность (β) и полярность (α).

Для определения относительной реакционной способности роста радикала уравнение (2.13) представляют в виде:

$$\log k - \beta = \log k_{3,T} + \alpha\sigma; \quad (2.14)$$

$$\log k - \log k_{3,T} = \alpha\sigma + \beta. \quad (2.15)$$

В соответствии с уравнением (2.14) в системе координат $((\log k - \beta) - \alpha)$ на оси ординат откладывают найденное экспериментальное значение $k_{3,T}$ для изучаемого мономера, из этой точки под углом, тангенс которого равен σ , проводят прямую линию (рис. 2.1).

Относительную реакционную способность данного радикала с любым субстратом (включая собственный мономер) определяют проведением вертикальной линии от любого выбранного значения (выбор субстрата по величине α на оси абсцисс) до пересечения с наклонной линией.

Значения α и β определяют путем построения графика зависимости $(\log k - \log k_{3,T})$ от σ ; для каждого субстрата получают прямую линию, тангенс угла наклона которой равен α , а отсекаемый на оси ординат отрезок – β (табл. 2.6).

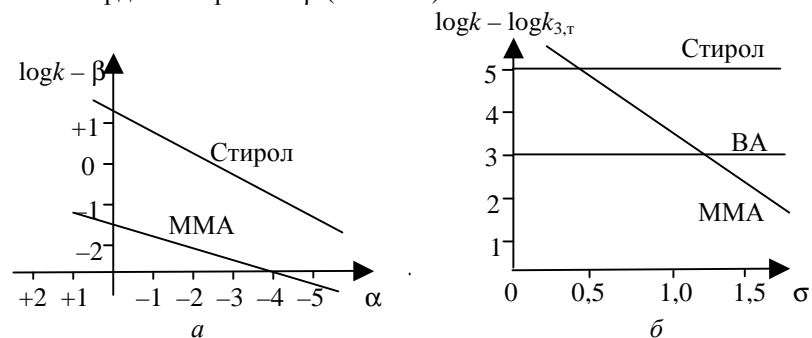


Рис. 2.1. Зависимость относительной реакционной способности радикалов от полярности субстрата (а) и относительная реакционная способность субстрата как функция полярности радикала (б)

Таблица 2.6
Константы α и β для мономеров и других субстратов в их реакциях с радикалами

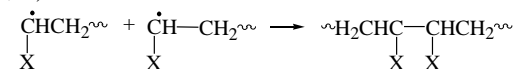
Соединение	α	β
Бутадиен	0	5,03
Стирол	0	4,85
Винилацетат	0	3,0
Метилметакрилат	-1,5	4,9
Винилхлорид	-1,5	3,65
Акриловая кислота	-3,0	5,52
Акрилонитрил	-3,0	5,3
n-Бутилмеркаптан	-4,8	6,05
Тетрахлорид углерода	-4,3	5,25
Триэтиламин	2,4	1,80

Вертикальная линия, проведенная от выбранного значения σ , при пересечении с наклонными прямыми дает точки, ординаты которых соответствуют относительной реакционной способности ряда субстратов при их взаимодействии с данным радикалом (выбор радикала по величине σ на оси абсцисс).

2.1.2. Обрыв и передача цепи при радикальной полимеризации

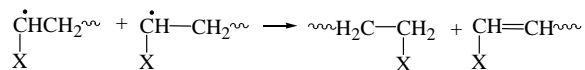
Обрыв цепи – процесс, приводящий к насыщению валентности концевое звено макрорадикала, не сопровождающийся образованием новых радикалов. Может происходить различными путями в зависимости от природы радикала, его величины и строения, вязкости среды, температуры, состава реакционной смеси:

1) взаимодействием между собой двух растущих макрорадикалов (рекомбинация):



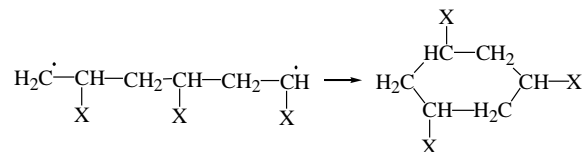
2) взаимодействием двух макрорадикалов с отщеплением атома водорода или галоида от конечного звена одного макрорадикала и переходом его к другому с насыщением его свободной валентности (диспропорционирование). В этом случае при обрыве цепи

образуются две макромолекулы, одна из которых имеет в конечном звене двойную связь:



3) взаимодействием макрорадикала с продуктами распада инициатора (обрыв на инициаторе) или молекулами ингибитора (обрыв на ингибиторе);

4) путем образования циклов из бирадикалов, если длина растущей цепи невелика:



В большинстве случаев обрыв цепи при полимеризации в массе происходит двумя первыми способами.

Скорость реакции обрыва цепи r_o равна скорости исчезновения макрорадикалов R' :

$$-\frac{d[R']}{dt} = r_o = k_o[R']^2. \quad (2.16)$$

Обрыв цепи, скорость которого пропорциональна произведению концентраций радикалов, называют квадратичным.

$$E_o = 0-23 \text{ кДж/моль}, \quad k_o = 10^6-10^8 \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}.$$

Константы скорости обрыва на несколько порядков выше констант скорости роста цепи (10^2-10^4 л/моль·с). Однако рост цепи происходит из-за низкой концентрации радикальных частиц, диффузионных ограничений для их сближения и кинетических факторов.

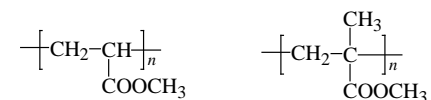
От характера обрыва зависит молекулярная масса полимера (при рекомбинации она в 2 раза выше). Например, при полимеризации стирола обрыв цепи происходит рекомбинацией, метилметакрилата – диспропорционированием, а винилацетата – по обоим путям с преобладанием диспропорционирования. Как правило, стерически затрудненные дизамещенные третичные радикалы не способны рекомбинировать, а чаще диспропорционируют, причем при переходе ко

вторичным и первичным радикалам доля диспропорционирования постепенно уменьшается.

Вероятность взаимодействия радикальных частиц, приводящего к обрыву цепи, лимитируется диффузией даже при течении реакции в растворителе. Для сближения активных концов двух макромолекул необходимо взаимное перемещение их центров тяжести, т. е. поступательная диффузия. Однако даже в сблизившихся радикальных частицах активные концы могут быть разделены молекулами растворителя, мономера, инертными сегментами цепи. Для взаимодействия концов растущих макромолекул нужен ряд конформационных перестроек в результате вращения вокруг связей главной цепи. Скорости поступательной диффузии и сегментальных перегруппировок зависят от химического строения и размеров цепи.

Перемещение жестких цепей осуществляется как единое целое, а гибких цепей – по частям при движении отдельных сегментов или групп. Установлено, что константа скорости обрыва зависит от длины цепей только до степени полимеризации $\sim 10^3$ и при дальнейшем росте длины цепи не изменяется. Поэтому лимитирующей стадией обрыва цепи является поступательная диффузия реагирующих макрорадикалов, определяемая размером активного сегмента цепи.

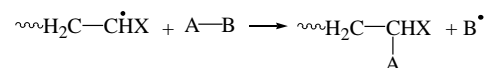
Преобладающая роль сегментальной подвижности в реакции обрыва цепи прослеживается на примере полиметакрилата и полиметилметакрилата:



α -Метильная группа, присоединенная к главной цепи, препятствует ее вращению, и k_o для полиметилметакрилата в 16 раз меньше, чем в случае полиметакрилата, хотя коэффициент диффузии меньше в два раза. Увеличение размера заместителей у основной цепи вызывает повышение жесткости и уменьшение сегментальной подвижности, уменьшение k_o . При понижении температуры, кинетическая жесткость цепей возрастает и константа скорости обрыва цепей k_o уменьшается.

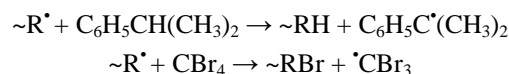
Передача цепи – процесс, осложняющий радикальную полимеризацию. Передача цепи происходит в результате реакции растущих макрорадикалов с соединениями, содержащими связи,

способные к взаимодействию с радикалами. Молекула соединения А–В отдает макрорадикалу тот или иной атом и превращается в новый радикал, инициирующий возникновение новой полимерной цепи:



Если радикал В[•] активен, то общая скорость полимеризации не изменяется, кинетическая цепь сохраняется, а материальная распадается на несколько более коротких цепей с образованием макромолекул более низкой молекулярной массы. Передача цепи может происходить следующими способами:

1. *Передача цепи через растворитель* – происходит чаще всего путем отрыва макрорадикалом от молекулы растворителя атомов водорода или галогена:



Образовавшиеся радикалы инициируют дальнейшую полимеризацию мономера. Скорость реакции равна:

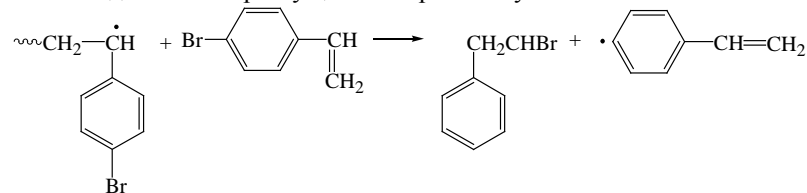
$$r_{\text{п.р}} = k_{\text{п.р}}[\text{R}^\bullet][\text{P}], \quad (2.17)$$

где $k_{\text{п.р}}$ – константа скорости реакции передачи цепи через растворитель; $[\text{P}]$ – концентрация растворителя, моль/л.

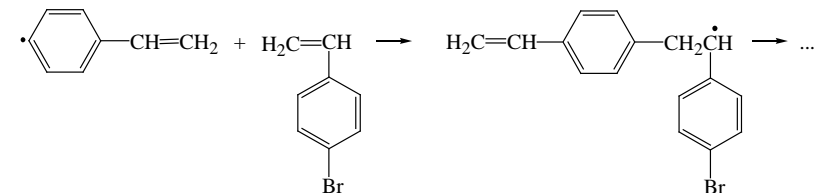
Средняя степень полимеризации макромолекул, образующихся в результате передачи цепи через растворитель, равна:

$$\bar{x}_{\text{п.р}} = \frac{r_p}{r_{\text{п.р}}}. \quad (2.18)$$

2. *Передача цепи через мономер* – возможна, если молекулы последнего содержат подвижные атомы (H, Cl, Br и т. д.), способные к взаимодействию с растущими макромолекулами:



Образовавшийся радикал инициирует полимеризацию оставшегося мономера:



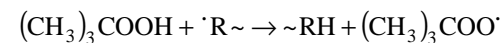
Скорость передачи цепи через мономер определяется по уравнению

$$r_{\text{п.м}} = k_{\text{п.м}}[\text{R}^\bullet][\text{M}]. \quad (2.19)$$

Средняя степень полимеризации равна:

$$\bar{x}_{\text{п.м}} = \frac{r_p}{r_{\text{п.м}}}. \quad (2.20)$$

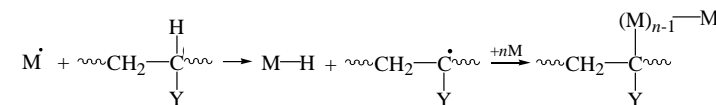
3. *Передача цепи через инициатор* – происходит тогда, когда молекулы инициатора содержат способные к взаимодействию с растущими радикалами активные связи (чаще те, которые при распаде и образуют инициирующие радикалы). Например, при использовании гидроперекиси третбутила передача цепи через инициатор идет по схеме



В то же время передача цепи через динитрил азодиизомасляной кислоты не осуществляется.

$$r_{\text{п.и}} = k_{\text{п.и}}[\text{R}^\bullet][\text{In}]; \quad \bar{x}_{\text{п.и}} = \frac{r_p}{r_{\text{п.и}}}. \quad (2.21)$$

4. *Передача цепи на полимер* – имеет место при высоких конверсиях и образует разветвленный продукт:



Доля реакций передачи цепи на полимер небольшая.

Константа передачи цепи на полимер (C_n) для полистирола и полиметилметакрилата составляет около 10^{-14} . Согласно Флори:

$$\rho = -C_n \left[1 + \left(\frac{1}{p} \right) \ln(1-p) \right], \quad (2.22)$$

где ρ – плотность ветвления; p – степень завершенности реакции.

Например, в полистироле (при $p = 80\%$) одно ветвление приходится на каждые 4–10 тыс. мономерных звеньев при средней молекулярной массе 10^5 – 10^6 , т. е. одно ветвление приходится на 10 макромолекул полистирола. Реакционноспособные макрорадикалы дают более высокую степень ветвления, обусловленную реакциями передачи цепи на полимер. Высокое значение $C_{\text{п}}$ для поливинилацетата обусловлено участием в передаче цепи ацетатной группы. Полиэтилен высокого давления содержит до 30 ветвей на 500 мономерных звеньев длиной C_2 – C_4 .

5. *Передача цепи через специальные добавки (регуляторы, замедлители)* – используется для регулирования молекулярной массы полимеров.

Скорость передачи цепи на регулятор S равна:

$$r_{\text{нS}} = k_{\text{нS}}[R^{\cdot}][S], \quad \bar{x}_{\text{нS}} = \frac{r_p}{r_{\text{нS}}}, \quad (2.23)$$

где $k_{\text{нS}}$ – константа скорости передачи цепи на регулятор.

Суммарную величину обратной степени полимеризации получают по уравнению

$$\frac{1}{\bar{x}} = C_p \frac{[P]}{[M]} + C_m + C_{\text{и}} \frac{[In]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + Ar_p, \quad (2.24)$$

$$\text{где } A = \frac{k_0}{k_p^2 [M]^2}; \quad C_p = \frac{k_{\text{п.р}}}{k_p}; \quad C_m = \frac{k_{\text{п.м}}}{k_p}; \quad C_{\text{и}} = \frac{k_{\text{п.и}}}{k_p}; \quad C_S = \frac{k_{\text{нS}}}{k_{\text{рост}}}.$$

Уравнение (2.24) позволяет экспериментально определить константы передачи цепи на растворитель (C_p), мономер (C_m), инициатор ($C_{\text{и}}$) и регулятор (C_S). Например, C_m определяют при полимеризации в массе ($C_p = 0$) без регулятора ($C_S = 0$) и с инициатором, не способным к передаче цепи ($C_{\text{и}} = 0$; динитрил азодиизомасляной кислоты). Тогда:

$$\frac{1}{\bar{x}} = C_m + Ar_p. \quad (2.25)$$

Определив зависимость $1 / \bar{x}$ от r_p по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, находят C_m , а по тангенсу угла наклона – A .

Аналогично, используя реагенты с другим нулевым набором констант передачи цепи, определяют C_p , $C_{\text{и}}$, C_S .

Для большинства мономеров константы C_m невелики (10^{-5} – 10^{-4}), поэтому передача цепи на мономер практически не влияет на молекулярную массу полимера. Наиболее высокие значения C_m для винилацетата и винилхлорида. В случае винилацетата это обусловлено участием в реакции передачи цепи ацетоксильной группы, а для винилхлорида объяснения пока нет.

Сопоставление констант C_p для различных мономеров позволяет оценить реакционную способность растущих макрорадикалов. Чем больше C_p , тем активнее радикал, образуемый мономером. Так, C_p для всех растворителей у винилацетата больше, чем у стирола, что согласуется с большей активностью винилацетатного радикала.

Константа передачи цепи на мономер при 60°C C_m , умноженная на 10^4 : метилметакрилат (0,07–0,18); ацетонитрил (0,25–0,30); акриламид (0,60); стирол (0,60–1,10); винилацетат (1,75–2,80); винилхлорид (6,25 при 30°C).

Константа передачи цепи при 60°C $C_{\text{и}}$ (в числителе для стирола, в знаменателе для метилметакрилата): динитрил азодиизомасляной кислоты (0 / 0); перекись третбутила (0,0003 / –); перекись кумола (0,01 / –); перекись бензоила (0,05 / 0,02); гидроперекись третбутила (0,035 / 1,27); гидроперекись кумола (0,063 / 0,33).

Константы передачи цепи на некоторые растворители C_p и регуляторы C_S при 60°C , умноженные на 10^4 (стирол/винилацетат): бензол (0,18 / 1,2); толуол (0,12 / 21,6); гептан (0,42 / 17,0); изопропилбензол (0,82 / 89,9); уксусная кислота (0,20 / 10,0); хлороформ (0,50 / 150); третбутилмеркаптан (37 000 / –); *n*-бутилмеркаптан (210 000 / 480 000); *n*-бутанол (0,40 / 20); триэтиламин (7,10 / 370).

2.1.3. Энергетические и термодинамические характеристики радикальной полимеризации

Константы элементарных стадий радикальной полимеризации – иницирования ($k_{\text{и}}$), роста (k_p) и обрыва цепи (k_0) – связаны с температурой уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-E/RT}, \quad \text{или} \quad \ln k = \ln A - E/RT. \quad (2.26)$$

Последняя форма уравнения применяется для графического определения энергии активации соответствующих элементарных стадий цепной радикальной полимеризации. Для виниловых мономеров энергии активации роста ($E_p = 15\text{--}39$) и обрыва ($E_o = 5\text{--}18$ кДж/моль) относительно малы. Общая энергия активации процесса полимеризации вычисляется по уравнению

$$E = \frac{E_i}{2} + \left(E_p - \frac{E_o}{2} \right), \quad (2.27)$$

причем основной вклад в энергию активации E вносит величина E_i , составляющая для большинства вещественных инициаторов 112–170 кДж/моль. Для наиболее распространенных мономеров общая энергия активации E находится в пределах 83–90 кДж/моль.

В то же время полимеризация мономера возможна, если она происходит с уменьшением свободной энергии $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Полимеризация большинства виниловых мономеров сопровождается уменьшением энтропии системы ΔS : при 300 К $T\Delta S$ составляет 31,4–41,8 кДж/моль. Следовательно, полимеризация виниловых мономеров возможна лишь в случае, если тепловой эффект реакции будет выше 31 кДж/моль.

При полимеризации двойная π -связь мономера ($E = 605,3$ кДж/моль) превращается в две простые σ -связи (энергия каждой 349,5 кДж/моль); разность энергий между образовавшимися и исчезнувшей связями определяет теоретический тепловой эффект процесса:

$$2 \cdot 349,5 - 605,3 = 93,7 \text{ кДж/моль.}$$

Однако в большинстве случаев теплота полимеризации меньше 93,7 кДж/моль (табл. 2.7), что может быть обусловлено тремя факторами:

- потерей энергии на сопряжение при переходе мономер – полимер;
- потерей энергии, связанной с напряжениями, возникающими при образовании полимерной цепи;
- наличием водородных связей или диполь-дипольных взаимодействий в полимере.

Так, в молекуле стирола π -электроны двойной связи находятся в сопряжении с π -электронами бензольного кольца, при полимеризации двойная связь исчезает и потеря энергии сопряжения составляет 13,3 кДж/моль. Потеря энергии на стерический эффект для этого мономера около 12,5 кДж/моль, иногда потеря энергии на стерический эффект столь велика, что полимеризация

термодинамически невозможна (например, 1,1-дизамещенные этилена: $\text{Br}_2\text{C}=\text{CH}_2$).

Таблица 2.7

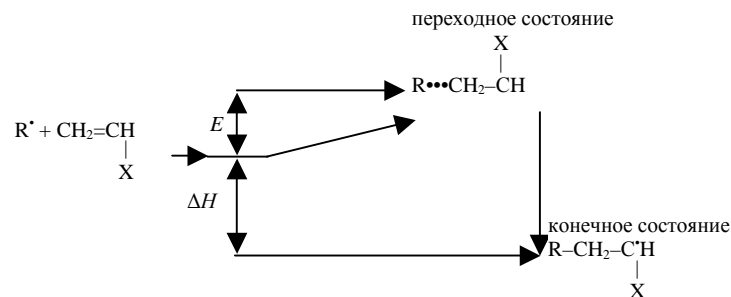
Теплота и энтропия полимеризации мономеров при 25°C

Мономер	ΔH , кДж/моль *	$T\Delta S$, кДж/моль **
Этилен	95,0	29,9
Пропилен	85,8	34,6
Бутадиен	72,8	25,6
Стирол	69,9	31,2
Винилхлорид	95,8	–
Винилацетат	87,9	33,5
Метилметакрилат	56,5	34,9
Ацетонитрил	77,0	–

* Энтальпия отвечает превращению жидкого мономера в аморфный или слабокристаллический полимер.

** Энтропия отвечает превращению в аморфный или слабокристаллический полимер при концентрации 1 моль/л.

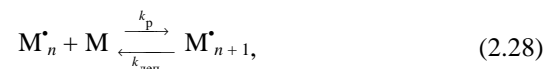
Существует связь между энергией активации и тепловым эффектом полимеризации; она видна из взаимодействия макрорадикала с мономером:



Для однотипных реакций увеличение теплоты полимеризации ΔH вызывает уменьшение энергии активации в соответствии с *правилом Эванса – Поляни*: $\Delta E = -\alpha\Delta(\Delta H)$, в интегральной форме $E = A - \alpha\Delta H$, $0 < \alpha < 1$; $A = \text{const}$ для каждого гомологического ряда. Это правило справедливо, если энергия сопряжения между электронами в переходном состоянии мала или постоянна в ряду однотипных реакций.

Предельная температура полимеризации. Из уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, определяющего термодинамическую возможность протекания полимеризации, следует, что при повышении температуры может быть достигнуто значение энтальпии и

энтропийного члена $\Delta H = T\Delta S$, и $G = 0$ и процесс прекратится. При дальнейшем росте температуры $\Delta G > 0$, что вызывает обратный процесс – деполимеризацию. Следовательно, процесс полимеризации равновесный:



а температура, при которой скорости прямого и обратного процессов равны, называется *предельной* ($T_{\text{пр}}$). Поскольку при равновесии $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$, то

$$T_{\text{пр}} = \frac{\Delta H_p}{\Delta S_p}, \quad (2.29)$$

где ΔH_p , ΔS_p – изменение энтальпии и энтропии при росте цепи, считая на повторяющееся звено.

Сначала с повышением температуры k_p возрастает и скорость полимеризации увеличивается. Затем более быстро увеличивается скорость деполимеризации (рост $k_{\text{деп}}$). Наконец, при $T_{\text{пр}}$ скорости полимеризации и деполимеризации выравниваются (суммарная скорость образования полимера обращается в нуль) (рис. 2.2).

В связи с трудностями определения ΔH_p и ΔS_p для нахождения $T_{\text{пр}}$ прибегают к уравнению изотермы обратимой реакции:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K, \quad (2.30)$$

где ΔG^0 – свободная энергия мономера и полимера в стандартном состоянии; K – константа равновесия ($K = k_p/k_{\text{деп}}$).

Полимеризация раствора мономера определенной концентрации при заданной температуре идет до установления равновесия, т. е. до критической концентрации мономера $[M]_{\text{кр}}$, отвечающей $T_{\text{пр}}$.

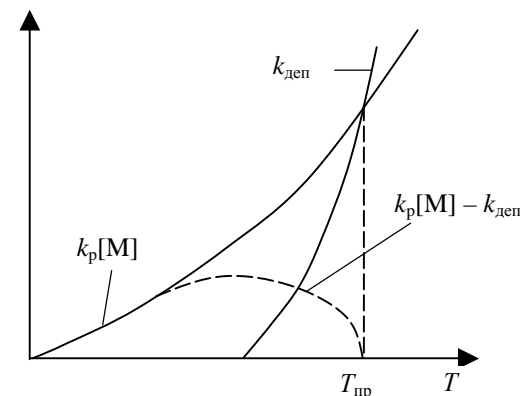


Рис. 2.2. Зависимость $k_p[M]$ и $k_{\text{деп}}$ от температуры

Каждой концентрации мономера соответствует своя $T_{\text{пр}}$, выше которой его полимеризация не идет.

Для большинства алкенов равновесие «полимеризация – деполимеризация» в обычных условиях сильно сдвинуто вправо. Из табл. 2.8 видно, что в поливинилацетате, полиэтилене высокого давления, полистироле присутствует небольшое количество мономера. Однако раствор α -метилстирола концентрацией 2,2 моль/л не полимеризуется уже при 26°C, а этот же мономер в чистом виде – при 61°C.

Таблица 2.8

Равновесие «полимеризация – деполимеризация» для некоторых мономеров

Мономер	$[M]_{\text{кр}}$ при 25°C, моль/л	$T_{\text{пр}}$, °C (для чистого мономера)
Винилацетат	$1 \cdot 10^{-9}$	–
Этилен	–	351
Стирол	$1 \cdot 10^{-6}$	310
Стирол	–	110 *
Метилметакрилат	$1 \cdot 10^{-3}$	220
Изобутилен	–	175
α -Метилстирол	2,2	61
Формальдегид	–	30 **

* Для раствора с концентрацией $1,2 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

** Для раствора с концентрацией 0,06 моль/л.

Метилметакрилат в чистом виде полимеризуется вплоть до 220°C, но с количественным выходом полимер получить при высоких температурах не удастся, так как при 110°C $[M]_{кр} = 0,139$ моль/л.

Влияние давления на радикальную полимеризацию. Повышение давления до нескольких десятков атмосфер мало влияет на скорость процесса и молекулярную массу полимера. Однако высокие давления существенно ускоряют радикальную полимеризацию и повышают молекулярную массу образующегося полимера (рис. 2.3).

Зависимость скорости r и средней степени полимеризации \bar{x} от давления определяются изменениями констант скорости элементарных реакций, так как объем активированного комплекса в каждой реакции отличается от объемов исходных реагирующих частиц. В соответствии с уравнением скорости полимеризации

$$r = \frac{k_p k_i^{0,5}}{k_o^{0,5}} [M][In]^{0,5} \quad (2.31)$$

и с уравнением Вант-Гоффа влияние давления P на r можно представить:

$$\frac{d \ln \left[k_p (k_{расп} / k_o)^{0,5} \right]}{dP} = - \frac{\Delta V_{п}^{\ddagger}}{RT}, \quad (2.32)$$

где $\Delta V_{п}^{\ddagger}$ – изменение объема активации (разность объемов исходных веществ и активированного комплекса) на стадии роста цепи:

$$\Delta V_{п}^{\ddagger} = \frac{\Delta V_{расп}^{\ddagger}}{2} + \Delta V_p^{\ddagger} - \frac{\Delta V_o^{\ddagger}}{2}. \quad (2.33)$$

Отрицательное значение $\Delta V_{п}^{\ddagger}$ обусловлено тем, что объем активированного комплекса меньше объема исходных веществ, а отсюда: константа скорости полимеризации растет с увеличением давления. Для большинства мономеров $\Delta V_{п}^{\ddagger}$ находится в пределах от -15 до -20 см³/моль. Однако ее составляющие изменяются в зависимости от давления по-разному. При полимеризации в присутствии инициаторов, распадающихся по мономолекулярной реакции, сопровождающейся увеличением объема при переходе в активированный комплекс, $\Delta V_{п}^{\ddagger} > 0$. Поэтому при повышении давления от 0,1 до 150 МПа константа скорости

распада $k_{расп}$ динитрила азодиизомасляной кислоты уменьшается приблизительно на 30%.

Соответствующая стадии роста величина $\Delta V_{п}^{\ddagger}$ отрицательная, так как относится к бимолекулярным реакциям, сопровождаемым уменьшением объема при переходе к активированному комплексу. Например, при полимеризации стирола $\Delta V_{п}^{\ddagger} = -13,4$ см³/моль.

Несмотря на бимолекулярный характер обрыва цепи, идущего с уменьшением объема в переходном состоянии, $\Delta V_o^{\ddagger} > 0$, так как обрыв цепи лимитируется диффузией и уменьшение k_o с ростом давления обусловлено повышением вязкости реакционной системы.

Более сложно влияет давление на молекулярную массу. Анализ этого влияния проводят в рамках уравнения

$$\frac{1}{\bar{x}} = C_p \frac{[P]}{[M]} + C_m + C_i \frac{[In]}{[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} + Ar \quad (2.34)$$

и уравнения Вант-Гоффа, рассматривая изменение с давлением каждой из констант.

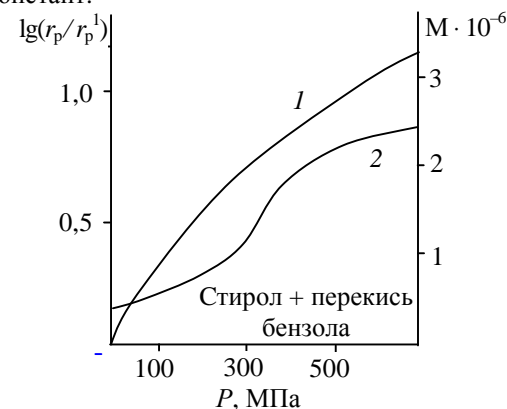


Рис. 2.3. Влияние давления на скорость процесса (1) и молекулярную массу полимера (2) при полимеризации стирола в присутствии перекиси бензоила при 60°C

Радикальная полимеризация на глубоких степенях превращения. При увеличении конверсии в полимеризационной

системе прежде всего возрастает вязкость реакционной смеси, что ограничивает диффузионную подвижность реагирующих частиц. Если образующийся полимер растворим в собственном мономере (гомофазная полимеризация в массе), то выделяется четыре стадии полимеризации (рис. 2.4).

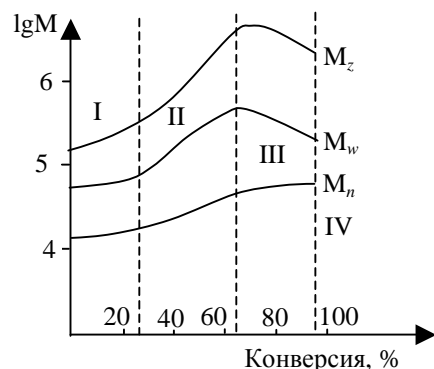


Рис. 2.4. Изменение молекулярной массы различного усреднения с конверсией при полимеризации метилметакрилата в массе при 80°C

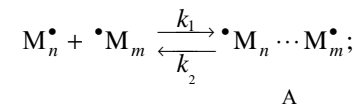
При низких конверсиях (стадия I) скорость процесса описывается уравнениями для идеальной полимеризации, при этом молекулярная масса практически постоянна. На стадии II процесс ускоряется и молекулярная масса существенно возрастает, хотя скорость иницирования постоянна. На стадии III ускорение процесса прекращается, но скорость и молекулярная масса остаются высокими. На стадии IV происходит замедление процесса (исчерпание мономера, приближение к $[M]_{кр}$, отверждение системы).

Из общих положений следует, что с увеличением продолжительности процесса должна была бы уменьшаться скорость полимеризации вследствие снижения концентрации мономера и инициатора. Однако на практике часто наблюдается увеличение скорости и молекулярной массы. Это явление получило название *гель-эффекта*. Его причина – резкое возрастание вязкости смеси, уменьшение скорости роста, но в еще большей степени, скорости обрыва цепи. Для обрыва цепи нужно сближение и взаимодействие

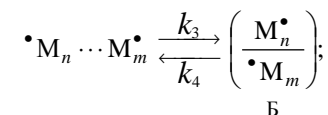
двух макрорадикалов, а при росте цепи – макрорадикала и самой подвижной молекулы мономера.

Выделяют три основные стадии обрыва цепи:

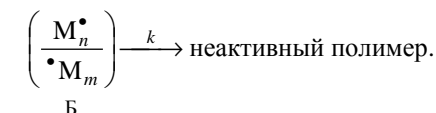
1) поступательная диффузия двух растущих макрорадикалов друг к другу:



2) перегруппировка сегментов сблизившихся макрорадикалов, обеспечивающая возможность взаимного контакта активных центров:



3) химическое взаимодействие двух концевых радикалов:



Так как последняя реакция протекает очень быстро, то $k \gg k_4$ и при стационарных концентрациях продуктов А и Б скорость реакции обрыва может быть представлена:

$$r_o = \frac{k_1 k_3 [M^\bullet]^2}{k_2 + k_3} \quad (2.35)$$

при медленной поступательной диффузии $k_3 \gg k_2$ (или k_1) и $r_o = k_1 [M^\bullet]^2$.

Для полимеризации винилацетата, метилметакрилата получены эмпирические зависимости:

$$k_p^0 / k_p = A + B(\eta / \eta_0); \quad k_o^0 / k_o = A' + B'(\eta / \eta_0). \quad (2.36)$$

где η – вязкость; A, B, A', B' – константы для каждого полимера; индекс «0» означает конверсию, близкую к нулю.

Вследствие гель-эффекта показатель степени в уравнении $r = k[M][In]^{0.5}$ колеблется от 0,5 до 1,0.

Полимеризация винилхлорида, этилена и других мономеров гетерофазная (выделение полимера из раствора в мономере при определенной конверсии).

Теория иммобилизованной поверхности полагает, что определяющим в ускорении гетерофазной полимеризации является возрастание с конверсией поверхности полимерной фазы. Легкость передачи цепи на полимер приводит к образованию закрепленных на полимерной фазе макрорадикалов, которые не способны к бимолекулярному обрыву, но участвуют в реакции роста. Согласно этой теории:

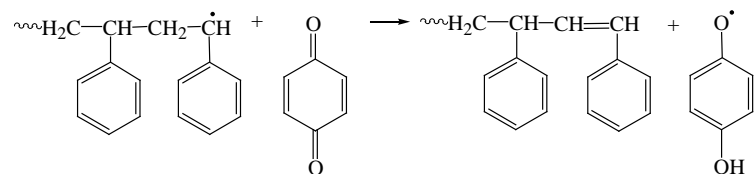
$$r = k[\text{In}]^{0.5}[\text{M}](1 + k'[\text{P}]^{2/3} / [\text{M}]), \quad (2.37)$$

где k, k' – константы, зависящие от констант скоростей элементарных реакций; $[\text{P}]$ – количество полимера в единице объема.

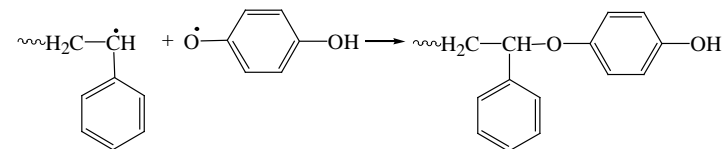
Теория хорошо согласуется с экспериментом для винилхлорида, ацетонитрила и этилена.

2.1.4. Регулирование и ингибирование радикальной полимеризации

Если вводимое в полимеризующуюся систему вещество АВ реагирует с иницирующими радикалами (R^\bullet): $\text{R}^\bullet + \text{AB} \rightarrow \text{RA} + \text{B}^\bullet$ или с растущими макрорадикалами $\sim\text{R}^\bullet$ с образованием радикалов B^\bullet , не способных иницировать полимеризацию исходного мономера, то вещество АВ является ингибитором. При этом радикалы B^\bullet могут взаимодействовать с R^\bullet и $\sim\text{R}^\bullet$ с обрывом цепи. Например, полимеризация стирола ингибируется гидрохиноном. Исходный ингибитор – бензохинон (продукт окисления гидрохинона). Бензохинон реагирует с иницирующими и растущими радикалами с образованием радикала семихинона:

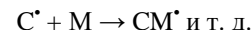
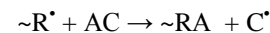
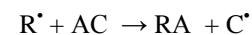


Из-за сопряжения неспаренного электрона с π -электронами бензольного кольца радикал семихинона малоактивен и не иницирует полимеризацию стирола, хотя и реагирует с растущим полимерным радикалом, обрывая цепь:



Наибольшим ингибирующим эффектом обладают соединения, реагирующие с иницирующим радикалом (свободные радикалы, неактивные для иницирования полимеризации, но реагирующие с иницирующими радикалами) например, трифенилметильный радикал $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$.

Замедлителем полимеризации является вещество, реагирующее с R^\bullet и $\sim\text{R}^\bullet$ с образованием новых радикалов, отличающихся пониженной активностью, но способных в какой-то мере иницировать полимеризацию исходного мономера:



Однако, такие радикалы (C^\bullet) легче реагируют с $\sim\text{R}^\bullet$, что понижает среднюю степень полимеризации полимера. Одно и то же вещество может быть или ингибитором, или замедлителем в зависимости от природы мономера. Так, бензохинон – ингибитор полимеризации стирола и замедлитель

для метилметакрилата. Ингибитор обеспечивает значительно большую скорость обрыва кинетической цепи по сравнению со скоростью роста цепи. До тех пор пока ингибитор не израсходуется, полимеризация не происходит, но после исчерпания ингибитора она начнет протекать с такой же скоростью, как и без него (рис. 2.5, а). Время от момента внесения ингибитора в мономер до начала полимеризации называют индукционным периодом, который прямо пропорционален концентрации ингибитора.

Так как одна молекула ингибитора реагирует с одним радикалом, то, зная концентрацию ингибитора и продолжительность

индукционного периода, можно определить среднюю скорость образования инициирующих радикалов:

$$r_i t_{\text{инд}} = [\text{In}], \text{ или } r_i = [\text{In}] / t_{\text{инд}}. \quad (2.38)$$

При добавлении замедлителя полимеризации (рис. 2.5, б) индукционный период отсутствует, но скорость процесса тем меньше, чем выше концентрация замедлителя (рис. 2.5, б). Иногда наблюдается одновременно и ингибирующий, и замедляющий эффект добавки.

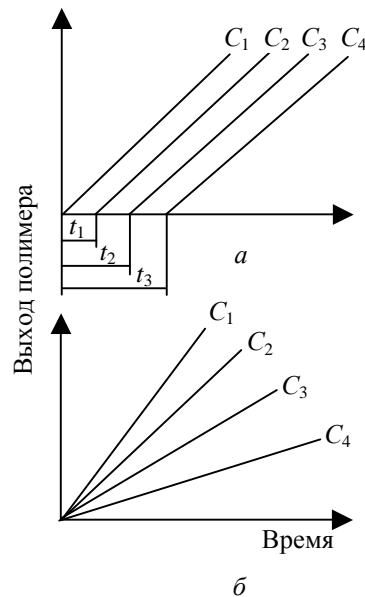
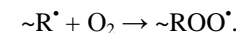
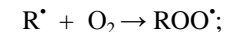


Рис. 2.5. Изменение выхода полимера во времени с добавками ингибитора (а) и замедлителя (б). Концентрация добавок: $C_1 = 0$, $C_2 < C_3 < C_4$

Это очевидно, если после индукционного периода скорость полимеризации оказывается ниже, чем при полимеризации мономера без добавки в тех же условиях. Кислород может быть ингибитором (полимеризация стирола в эмульсии в присутствии персульфата калия) или инициатором (полимеризация этилена под высоким давлением) – все определяется активностью образующихся при взаимодействии кислорода с инициирующими или растущими радикалами перекисных радикалов:



Перекисные радикалы ROO^{\bullet} в зависимости от их активности и природы исходного мономера могут ингибировать или замедлять полимеризацию. В промышленности широко используют замедлители, которые одновременно являются растворителями (первичные и третичные меркаптаны, дисульфиды и др.). Они при взаимодействии с растущими радикалами образуют вторичные радикалы с высокой активностью, участвующие в продолжении кинетической цепи, и регулируют молекулярную массу полимера.

Изменение молекулярно-массового распределения в процессе полимеризации имеет сложный характер. Сравнительно просто молекулярно-массовое распределение можно оценить на начальной стадии радикальной полимеризации, когда размер образующихся цепей не зависит от степени превращения мономера, а основные кинетические параметры практически постоянны. Все элементарные стадии полимеризации вероятностные. Образовавшийся при иницировании радикал может с вероятностью q присоединить к себе молекулу мономера либо с вероятностью $(1 - q)$ прекратить рост цепи с помощью обрыва или передачи цепи. Тогда вероятность f_x появления кинетической цепи со степенью полимеризации x равна:

$$f_x = q^{x-1}(1 - q), \quad (2.39)$$

при этом параметр q связан со скоростями реакции роста r_p , обрыва r_o , передачи цепи $r_{\text{пер}}$ соотношением

$$q = r_p / (r_o + r_{\text{пер}} + r_p). \quad (2.40)$$

Если обрыв цепи в системе протекает только диспропорционированием, то f_x выражает числовую долю неактивных макромолекул. Следовательно, среднечисловая x_n и среднемассовая x_w степень полимеризации составляют:

$$x_n = \sum_0^x (f_x x) = \frac{1}{1 - q}; \quad (2.41)$$

$$x_w = \sum_0^x (x^2 - f_x) / \sum_0^x (x f_x) = (1 + g) / (1 - q). \quad (2.42)$$

В случае высоких степеней полимеризации ($x_n \gg 1$ и $q \rightarrow 1$) f_x имеет вид:

$$f_x = (1 - q)e^{-(1-q)x} \quad (2.43)$$

(распределение Флори), а $x_w / x_n = 1 + q$. При $q \rightarrow 1$ $x_w / x_n = 2$. В случае рекомбинации макрорадикалов функция распределения неактивных макромолекул f'_x имеет вид:

$$f'_x = x(1 - q)^2 e^{-(1-q)x}; \quad (2.44)$$

$$x_n = 2 / 1 - q, \quad x_w = 2 + q / 1 - q. \quad (2.45)$$

Отсюда при $q \rightarrow 1$ $x_w / x_n = 1,5$. Если макромолекулы образуются в результате различных реакций обрыва (диспропорционирования и рекомбинации), то распределение по размерам макромолекул находят соответствующим суммированием обеих функций распределения.

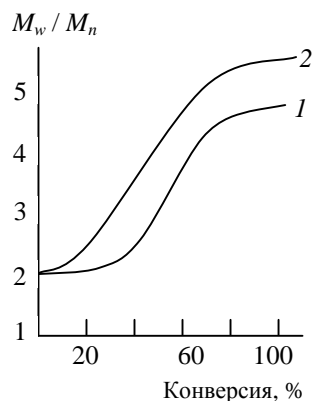


Рис. 2.6. Зависимость M_w / M_n от конверсии в процессе полимеризации метилметакрилата в массе: 1 – при 70°C; 2 – при 90°C (инициатор – динитрил азодиизомасляной кислоты)

Приведенные уравнения характеризуют мгновенное распределение, которое формируется в данный момент, соответствующий данной конверсии. Через какой-то промежуток времени изменяются концентрации реагентов, константы элементарных реакций, и формирующееся в этот момент времени молекулярно-массовое распределение будет уже другим. В общем случае молекулярно-массовое распределение полимера является суммой «мгновенных» распределений

фракций, образованных в различные моменты времени (интервал концентраций).

Приведенные на рис. 2.6 изменения молекулярно-массового распределения полиметилметакрилата свидетельствуют о значительном повышении коэффициента полидисперсности M_w / M_n с ростом конверсии. При этом часто наблюдается переход от унимодального молекулярно-массового распределения к бимодальному, а второй максимум к концу процесса полимеризации метилметакрилата становится основным, определяющим общее молекулярно-массовое распределение (рис. 2.7).

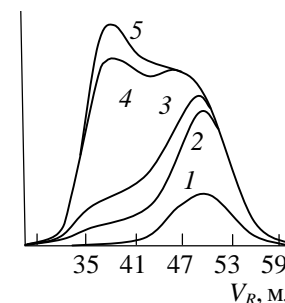
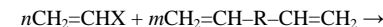
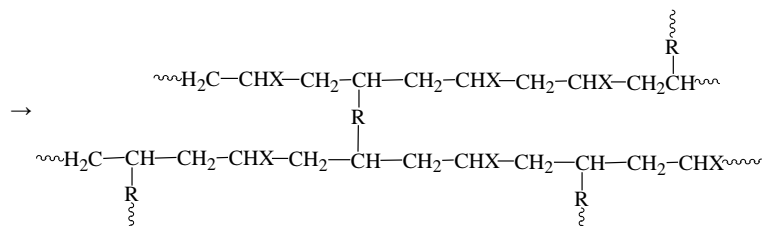


Рис. 2.7. Изменение кривых ГПХ в процессе полимеризации метилметакрилата в массе при 70°C и конверсии, %:
1 – 12; 2 – 38; 3 – 48; 4 – 83; 5 – 90
(инициатор – динитрил азодиизомасляной кислоты)

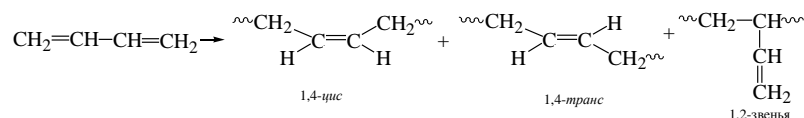
Полимеризация мономеров с двумя и более ненасыщенными связями. При полимеризации мономеров с одной двойной связью или сопряженных диенов (бутадиен, изопрен, хлоропрен) образуются линейные полимеры (если нет передачи цепи на полимер). Если же исходный мономер содержит две или более двойные связи, способные реагировать независимо друг от друга, то при полимеризации его или при совместной сополимеризации с мономером, содержащим одну двойную связь, будут образовываться полимеры пространственного или сетчатого строения:





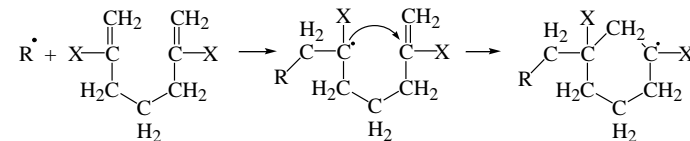
Ненасыщенных соединений с двумя и более изолированными связями известно много (ди- и поливиниловые соединения ароматических углеводородов, например *о*-, *м*-, *п*-дивинилбензолы, эфиры многоатомных спиртов и ненасыщенных карбоновых кислот).

Полимеры трехмерного строения образуются также на основе линейных полимеров, содержащих ненасыщенные связи в основной цепи или в составе боковых радикалов. Они могут полимеризоваться в более жестких условиях, чем те, в которых происходит образование основного линейного полимера. Так, радикальная полимеризация бутадиена-1,3 может происходить в интервале температур от -20 до $+140^\circ\text{C}$ с образованием в основной цепи трех типов звеньев:



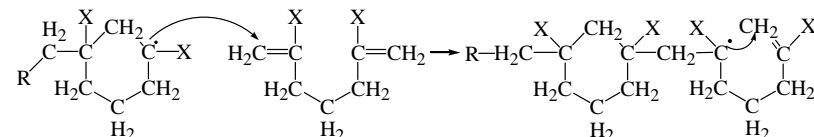
С увеличением температуры число 1,2-звеньев не меняется (17–20%), число 1,4-*транс*-звеньев уменьшается с 77 до 39%, а число 1,4-*цис*-звеньев возрастает с 6 до 43%. Двойные связи в полибутадиене приблизительно в 100–150 раз менее активны в радикальной полимеризации, и сшивание (вулканизация) происходит в более жестких условиях (свыше 150°C в присутствии вулканизирующих агентов, например серы). Реакционноспособные двойные связи могут входить в состав гетероцепных полимеров (полиэфиры на основе фумаровых или малеиновых кислот).

Циклическая полимеризация. Образование сшитых полимеров из мономеров, содержащих две и более изолированные двойные связи, происходит не всегда. Ряд мономеров, особенно при полимеризации в растворе, циклополимеризуются:

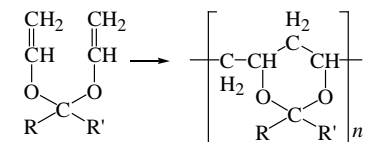


α, α' -дизамещенный гептадиен-1,6

Циклический радикал реагирует со следующей молекулой диена:



В результате последовательного внутримолекулярного замыкания цикла при взаимодействии радикала с новыми молекулами мономера образуется линейный полимер, макромолекулы которого построены из соединенных метиленовыми мостиками алифатических циклов, которых не было в составе мономера. К циклополимеризации способны также дивинилацетали ($\text{R}=\text{H}$, R' – органический радикал), дивинилкетали (R и R' – органические радикалы):



Образование циклоцепных полимеров на основе диенов происходит, если при этом формируются ненапряженные шестичленные циклы. При циклополимеризации всегда образуется некоторая доля трехмерного сетчатого полимера.

2.1.5. Радикальная полимеризация в массе, растворе, суспензии и эмульсии

По фазовому состоянию реакционных систем, в которых осуществляют полимеризацию мономера по радикальному механизму, процессы разделяют на гомогенные (*в массе мономера* или *в растворителе*) и гетерогенные (*в суспензии* и *в эмульсии*). При полимеризации в массе и в растворе полимер не выделяется из реакционной системы, процесс на всех стадиях остается гомогенным.

Полимеризация в массе (блоке) – простейший способ полимеризации чистого мономера, при котором полимер не загрязняется побочными продуктами. Однако вследствие сильного повышения вязкости реакционной системы уже на ранних стадиях процесса и его экзотермичности, а также из-за автоускорения (гель-эффект) сильно затруднен отвод теплоты из зоны реакции. В результате могут возникать локальные перегревы, приводящие к деструкции полимера и ухудшению его свойств. Возрастает также роль передачи цепи на полимер, что способствует вместе с локальными перегревами формированию более широкого молекулярно-массового распределения. Поэтому данный способ применяется ограниченно (этилен, стирол, метилметакрилат). Полимеризацию этилена проводят при давлении 100–300 МПа, температуре 190–250°C с конверсией 20%. При полимеризации стирола и метилметакрилата тепло отводят в две стадии: вначале при относительно низкой температуре (80°C) проводят полимеризацию до конверсии 20–40%, получая форполимер (раствор полимера в мономере). Вторую стадию для полистирола проводят в колоннах непрерывного действия с постепенным повышением температуры сверху вниз и выгрузкой готового полимера снизу. Конверсия достигает 98–100%. Частично запolyмеризованный метилметакрилат заливают в формы и полимеризуют постепенным повышением температуры.

Классическая химическая кинетика рассматривает реакции в идеализированных условиях, не осложненных процессами тепло- и массопередачи, диффузии и др. При радикальной полимеризации в массе указанными процессами можно пренебречь лишь на начальной стадии реакции, когда вязкость реакционной массы увеличивается незначительно.

Через какой-то промежуток времени с начала полимеризации число образующихся радикалов сравнивается с числом исчезающих макрорадикалов и система переходит в стационарное состояние с постоянной концентрацией радикалов ($d[R^*] / dt = 0$), а также с постоянной скоростью роста цепи. Может оказаться, что и в стационарном состоянии скорость процесса изменяется вследствие изменения концентрации мономера. Условием стационарности является постоянство концентрации макрорадикалов $\sim R^*$: $r_p / [M] = k_p[R^*]$, или равенство скоростей иницирования r_i и обрыва r_o , или с учетом, что $r_i = k_i[In]$ и $r_o = k_o[R^*]^2$:

$$[R^*] = k_i^{0,5}[In]^{0,5} / k_o^{0,5}. \quad (2.46)$$

Скорость полимеризации в стационарном состоянии равна скорости роста цепи:

$$r = r_p = k_p[M][R^*]. \quad (2.47)$$

После подстановки в это уравнение концентрации растущих радикалов из (2.46) получим:

$$r = k_p k_i^{0,5}[M][In]^{0,5} / k_o^{0,5}. \quad (2.48)$$

В стационарном режиме отношение $k_p k_i^{0,5} / k_o^{0,5}$ – постоянная величина, равная константе скорости полимеризации k .

Поэтому

$$r = k[M][In]^{0,5}. \quad (2.49)$$

Следовательно, скорость радикальной полимеризации в массе пропорциональна концентрации мономера в первой степени и концентрации инициатора в степени 0,5.

Значения констант k_p и k_o и энергий активации для ряда мономеров приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9

Значения констант k_p и k_o и энергий активации ряда мономеров

Мономер	k_p , $\cdot 10^{-3}$ л/моль \cdot с (60°C)	E_p , кДж/моль *	k_o , $\cdot 10^{-7}$ л/моль \cdot с (60°C)	E_o , кДж/моль **
Винилхлорид	12,3	15,5	2300	17,6
Винилацетат	2,3	26,3	2,9	13,4
Акрилонитрил	1,96	16,3	78,2	15,5
Метилметакрилат	0,7	19,7	2,5	5
Стирол	0,14	30,5	2,9	7,9
Бутадиен	0,1	38,9	—	—

* На 1 моль полимеризованного мономера.

** На 1 моль растущих радикалов.

Константы k_i находят по данным процесса в стационарном состоянии. Анализ уравнения (2.46) позволяет оценить влияние некоторых параметров процесса радикальной полимеризации на ее скорость и размеры образующихся цепных молекул. Скорость роста цепи r_p представляет собой число молекул мономера, присоединившихся к растущим полимерным радикалам в единицу времени. Скорость обрыва цепи r_o определяется числом

макрорадикалов, прекращающих рост в результате обрыва в единицу времени.

Отношение $r_p / r_o = v$ называется кинетической длиной цепи, оно показывает, сколько молекул мономера присоединяется к растущему радикалу до момента прекращения его существования. С учетом того что $r_p = k_p[M][R^*]$, а $r_o = k_o[R^*]^2$, после преобразований имеем: $v = k_p[M] / k_o[R^*]$, а после подстановки $[R^*]$ из уравнения (2.46) получим:

$$v = k_p[M] / (k_i^{0.5}[In]^{0.5}k_o^{0.5}). \quad (2.50)$$

Для исключения из этого уравнения частных констант процесса полимеризации умножим числитель и знаменатель на $k_i^{0.5}$ и с учетом того, что $k_p k_i^{0.5} / k_o^{0.5} = k$, получим:

$$v = k[M] / (k_i[In]^{0.5}). \quad (2.51)$$

В последнем выражении $[M]$ и $[In]$ известны из условий эксперимента, а k и k_i находят опытным путем.

Длина кинетической цепи и скорость полимеризации связаны между собой обратно пропорциональной зависимостью:

$$v = k_p^2[M]^2 / (k_o r). \quad (2.52)$$

Длина кинетической цепи в отсутствие реакций передачи цепи непосредственно связана со средней степенью полимеризации образующихся макромолекул \bar{x} : в случае обрыва цепи диспропорционированием $v = \bar{x}$, а при рекомбинации $2v = \bar{x}$ или:

– при диспропорционировании:

$$\bar{x} = k[M] / (k_i[In]^{0.5}); \quad \bar{x} = k_p^2[M]^2 / (k_o r); \quad (2.53)$$

– при рекомбинации:

$$\bar{x} = 2k[M] / (k_i[In]^{0.5}); \quad \bar{x} = 2k_p^2[M]^2 / (k_o r). \quad (2.54)$$

На начальной стадии полимеризации в массе конверсия невелика и $[M] = \text{const}$. Тогда из последних уравнений следует, что молекулярная масса полимера обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора, т. е. изменением $[In]$ можно регулировать молекулярную массу. Анализ кинетического уравнения радикальной полимеризации позволяет также оценить влияние температуры на общую скорость процесса и размер образующихся цепей. С повышением температуры скорости всех трех элементарных стадий

полимеризации возрастают, но не в равной мере. В силу различий энергии активации каждой стадии ($E_i = 112-170$, $E_p = 8-40$, $E_o = 0-23$ кДж/моль) температурные коэффициенты реакций иницирования, роста и обрыва цепи различны: с повышением температуры скорость иницирования возрастает в большей степени, чем скорости роста и обрыва цепи. Заменив в уравнении (2.48) $k_i^{0.5}[In]^{0.5}$ на $r_i^{0.5}$ (так как $r_i = k_i[In]$) получим:

$$r = k_p[M] r_i^{0.5} / k_o^{0.5}. \quad (2.55)$$

Следовательно, увеличение скорости иницирования приводит к повышению общей скорости полимеризации. Вместе с тем с ростом скорости иницирования повышается скорость роста и обрыва цепи ($r_p = k_p[R^*][M]$ и $r_o = k_o[R^*]^2$): скорость обрыва цепи с повышением температуры возрастает в большей степени ($-[R^*]^2$). Но так как средняя степень полимеризации образующихся макромолекул равна $\bar{x} = av = r_p / r_o$ ($a = 1$ или 2), то очевидно, что с ростом температуры средний коэффициент полимеризации уменьшается.

В случае фотохимической и радикальной полимеризации скорость процесса в меньшей степени зависит от температуры, чем при иницировании процесса вещественными инициаторами или нагреванием, а определяется в основном интенсивностью облучения.

Полимеризация в растворе позволяет устранить главный недостаток блочной полимеризации – местные перегревы, поскольку выделяющаяся теплота идет на нагревание и частичное испарение растворителя, а также легче отводится вследствие лучшего перемешивания менее вязкой реакционной массы. Так как средняя степень полимеризации образующегося полимера пропорциональна концентрации мономера: $\bar{x} = k[M] / (k_i[In]^{0.5})$, а при разбавлении растворителем величина $[M]$ уменьшается, то при полимеризации в растворе следует ожидать образования полимера с меньшей молекулярной массой, чем при полимеризации в массе. Одновременно падает и скорость полимеризации:

$r = k[M][In]^{0.5}$. При полимеризации в растворе \bar{x} может уменьшаться вследствие передачи цепи через растворитель. Полимеризацию в растворе по радикальному механизму в промышленности используют для синтеза поливинилацетата, полиакрилонитрила в N,N-диметилформамиде или водных растворах роданидов. Основной

причиной, ограничивающей применение полимеризации в растворе, кроме отмеченных, является необходимость использования растворителей (часто высокой чистоты) и их регенерации, а также затруднения при выделении полимера из раствора.

Суспензионная полимеризация (гранульная, бисерная) – разновидность гетерогенной полимеризации в массе. В этом случае мономер

с растворенным в нем инициатором диспергируют в воде в виде мелких капель диаметром 0,01–0,5 см, стабилизируют их введением в воду стабилизатора (поливиниловый спирт, желатин, метилцеллюлоза, каолин, силикат магния, гидроксид алюминия и др.).

При полимеризации в суспензии каждую каплю мономера можно рассматривать как изолированный микроблок, из которого тепло легко отводится к дисперсионной среде (воде). Это позволяет проводить полимеризацию больших объемов мономера в одном реакционном аппарате. *Основные кинетические и термодинамические закономерности суспензионной полимеризации те же, что и при полимеризации в массе.* К недостаткам суспензионной полимеризации относятся загрязнение полимера остатками стабилизатора суспензии, необходимость промывки и сушки гранул образовавшегося полимера.

Полимеризация в эмульсии – наиболее распространенный промышленный метод синтеза полимеров радикальной полимеризацией. Ее преимущества: большая скорость процесса; возможность его проведения при более низкой температуре, более высокая молекулярная масса и узкое молекулярно-массовое распределение полимера.

Реакционная система содержит: дисперсионную среду (деминерализованная вода); мономер (30–60% от массы H_2O); эмульгатор (ПАВ – соли щелочных металлов и жирных кислот (мыла), соли сульфокислот); инициатор радикальной полимеризации, растворимый в воде (пероксид водорода, персульфат Na^+ , K^+ , NH_4^+), регуляторы и буферные вещества для поддержания постоянным значения pH среды.

Эмульгаторы частично растворимы в воде, но выше некоторой критической концентрации мицеллообразования образуют агрегаты молекул эмульгатора сферической или чаще стержнеобразной формы. Внутренняя часть

мицеллы образована гидрофобными углеводородными фрагментами молекул эмульгатора, а наружная – гидрофильными. Обычно содержание эмульгатора – 1–5% от массы мономера. Мономер, нерастворимый или мало растворимый в воде, находится в виде капель размерами 1–10 мкм, размер мицелл эмульгатора – в 100 раз меньше. С увеличением содержания эмульгатора в системе увеличивается число мицелл меньших размеров, т. е. увеличивается их удельная поверхность. Большая часть мономера находится в виде капель: их число 10^{10} – 10^{11} в 1 мл, а мицелл около

10^{18} частиц в 1 мл. Поскольку концентрация мономера в воде мала, то полимеризация в водной фазе не идет. Невозможна полимеризация и в каплях мономера, так как в нем нерастворим инициатор. *Полимеризация идет только в мицеллах, содержащих мономер.* Радикалы инициатора из водной фазы проникают в мицеллы, где и начинается рост цепи. По мере протекания полимеризации высокая концентрация мономера в мицеллах поддерживается за счет его диффузии из капель, при этом мицеллы растут. Полимеризация инициируется только в ~0,1% мицелл, присутствующих в смеси. Активные мицеллы растут, захватывая на свою поверхность все больше молекул эмульгатора из смеси, понижая его концентрацию ниже предела мицеллообразования, способствуют растворению неактивных мицелл. При конверсии 2–15% размер активных мицелл становится существенно больше размера исходных мицелл; поэтому активные мицеллы называют полимерно-мономерными частицами (ПМЧ). Число ПМЧ в процессе полимеризации не меняется. При конверсии 50–80% капельки мономера полностью исчезают, а еще не прореагировавший мономер содержится в ПМЧ. Размер ПМЧ на завершающей стадии процесса составляет 0,05–0,2 мкм (промежуточное положение между исходными мицеллами и капельками мономера) (рис. 2.8).

После полной адсорбции эмульгатора на поверхности ПМЧ образование новых частиц прекращается и скорость полимеризации становится постоянной, так как скорость диффузии мономера из капель в ПМЧ значительно превышает скорость его полимеризации в ПМЧ. Число ПМЧ в 1 мл составляет 10^{13} – 10^{15} частиц и является постоянным. В каждой ПМЧ не более одного радикала – иначе происходит обрыв цепи. Приняв среднюю концентрацию ПМЧ 10^{14} в 1 мл, а скорость инициирования $r_{ii} \approx 10^{13}$ радикалов/(мл·с), находим, что радикал диффундирует в ПМЧ в среднем один раз в каждые 10 с.

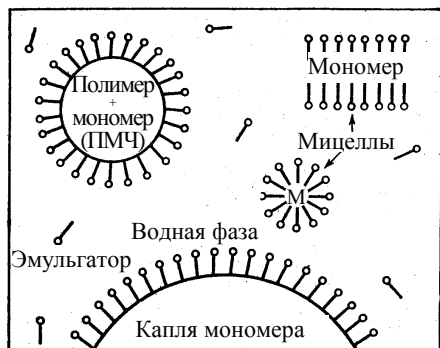


Рис. 2.8. Схематическое изображение эмульсионной полимеризующей системы

При попадании иницирующего радикала в ПМЧ идет рост цепи (если в ней не было растущего радикала) или ее обрыв (если в ПМЧ уже был растущий радикал). Такие циклы активации-дезактивации ПМЧ проходят в течение всего процесса эмульсионной полимеризации. Поэтому в любой момент половина ПМЧ активна (в них идет полимеризация), а вторая половина – неактивна. Следовательно, скорость полимеризации равна:

$$r_p = k_p [M] \frac{N}{2}, \quad (2.56)$$

где N – число ПМЧ.

Скорость полимеризации не зависит от скорости иницирования, а определяется N . Она будет постоянной, если концентрация эмульгатора постоянна, однако она изменяется при варьировании количества ПАВ (рис. 2.9).

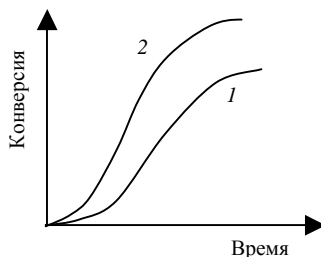


Рис. 2.9. Зависимость степени превращения мономера в полимер в процессе эмульсионной полимеризации. Концентрация эмульгатора для кривой 2 ниже, чем для кривой 1

С увеличением концентрации эмульгатора скорость повышается, после достижения постоянства числа ПМЧ скорость также достигает постоянного значения.

Увеличение скорости полимеризации на начальной стадии связано с ростом числа ПМЧ, а понижение ее на конечной стадии – с уменьшением концентрации мономера.

Степень полимеризации можно вычислить при анализе реакции в ПМЧ. Скорость ρ , с которой первичный радикал проникает в частицу, равна:

$$\rho = \frac{r_i}{N}, \quad (2.57)$$

тогда

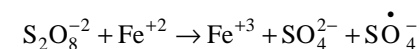
$$\bar{x}_n = \frac{k_p [M] N}{r_i}. \quad (2.58)$$

Скорость полимеризации совпадает с длиной кинетической цепи, т. е. обрыв хотя и бимолекулярный, но существенно не влияет на длину образующейся цепи, вследствие низкомолекулярной природы диффундирующего в ПМЧ первичного радикала. В эмульсионной полимеризации, в отличие от гомогенной, скорость процесса и молекулярную массу полимера можно увеличить при постоянной скорости иницирования ($r_i = \text{const}$) повышением числа ПМЧ, которое можно рассчитать:

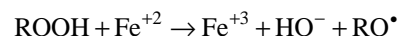
$$N = (0,37 - 0,53) \left(\frac{r_i}{\mu} \right)^{2/5} a_n [\Sigma]^{3/5}, \quad (2.59)$$

где μ – скорость увеличения объема ПМЧ, рассчитывается из скорости роста и геометрии частицы; a_n – пограничная поверхность, занятая молекулами эмульгатора в мицеллах; $[\Sigma]$ – концентрация эмульгатора.

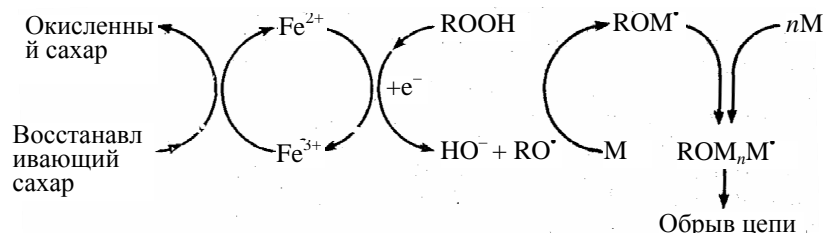
Часто эмульсионную полимеризацию осуществляют в присутствии окислительно-восстановительных систем, состоящих из персульфата и соли двухвалентного железа:



или гидроперекиси и соли двухвалентного железа



Для предотвращения загрязнения полимера солями железа их используют в небольших количествах, вводя в систему восстановитель (глюкозу или фруктозу), переводящий обратно Fe^{+3} в Fe^{+2} . При этом схему инициирования можно представить следующим образом:



Окислительно-восстановительные системы позволяют снизить температуру полимеризации для нетермостойких мономеров.

Иногда эмульсионная полимеризация возможна без эмульгатора: иницирующие радикалы реагируют с мономером, частично растворенным в воде, образуя олигомер, выполняющий роль ПАВ (например, гетерофазная безэмульгаторная полимеризация стирола, винилацетата).

В связи с высокой концентрацией мономера в ПМЧ на стационарном участке процесса k_p цепи близка к k_p при полимеризации в массе, например для винилацетата – 1700 и 2300 и для стирола 190 и 176 л/моль·с соответственно.

В то же время $k_o^{\text{эм}}$ меньше $k_o^{\text{блоч}}$ приблизительно в 1000 раз из-за высокой вязкости среды в ПМЧ и диффузии первичных радикалов в них. Энтальпии и энергии активации процессов в эмульсии и в массе близки. С повышением температуры скорость эмульсионной полимеризации увеличивается из-за роста N и k_p , так как порог мицеллообразования эмульгатора понижается, растворимость его увеличивается. Однако с повышением температуры снижается содержание мономера в ПМЧ в несколько раз. Для неполярных мономеров равновесную концентрацию мономера в ПМЧ вычисляют по уравнению Мортонна:

$$\frac{2\sigma\Phi_m}{rRT} = - \left[\ln(1 - \Phi_n) + \left(1 - \frac{1}{\bar{x}_n}\right)\Phi_n + \chi\Phi_n^2 \right], \quad (2.60)$$

где Φ_m , Φ_n – объемные доли мономера и полимера в ПМЧ; σ – межфазное натяжение; r – радиус ПМЧ; R – молярная газовая постоянная; \bar{x}_n – среднечисловая степень полимеризации; χ – параметр взаимодействия «мономер – полимер» (константа Хаггинса).

Φ_m существенно зависит от межфазного натяжения на границе раздела «вода – мономер», которое понижается с увеличением полярности мономера. Поэтому Φ_m в ПМЧ при полимеризации полярных мономеров существенно выше, чем неполярных (как стирол). Например, отношение концентрации мономера к концентрации полимера для полистирола равно лишь 2,35, а для поливинилацетата – 6,40.

Инверсионные эмульсионные системы. Обычный вариант эмульсионной полимеризации: гидрофобный мономер диспергируется в воде в присутствии эмульгатора и водорастворимого инициатора; обратный вариант: водный раствор гидрофильного мономера эмульгируют в гидрофобной органической жидкости в присутствии эмульгатора, обычно полимерного типа. Инициаторами могут быть вещества, растворимые как в воде, так и в органических растворителях.

Разновидностью эмульсионной полимеризации является дисперсионная полимеризация, которая подобна осадительной полимеризации в растворе (мономер растворим в растворителе, а полимер – нет), с тем отличием, что образующиеся частицы полимера стабилизированы полимерным ПАВ и не осаждаются из дисперсии. Скорость дисперсионной полимеризации не зависит ни от числа, ни от размера частиц. Это вызвано тем, что уже при малых конверсиях полимеризация смещается в объем частиц, где из-за высокой вязкости среды возможно существование более чем одного радикала. Следовательно, скорость обрыва уменьшается не за счет изоляции радикала в частице (как в обычной эмульсионной полимеризации), а вследствие гель-эффекта, характерного для полимеризации в массе.

Теория эмульсионной полимеризации С. С. Медведева. Основные предпосылки теории Смита – Эварта (постоянство числа

частиц и наличие не более чем одного радикала в каждой частице) соблюдается далеко не всегда, поэтому для многих реакций эмульсионной полимеризации наблюдаются отклонения от уравнений

$$r = r_p = k_p [M] \frac{N}{2} \text{ и } N = k \left(\frac{r_i}{\mu} \right)^{2/5} a_n [\mathcal{E}]^{3/5}. \quad (2.61)$$

Установлено, что для ПМЧ больших размеров среднее число радикалов в каждой из них может быть больше одного, особенно при высоких конверсиях.

Для многих мономеров (особенно полярных) $N \sim [\mathcal{E}]^3$, а скорость полимеризации $r = [\mathcal{E}]^{0.5} [\text{In}]^{0.5}$.

Для полярных мономеров, отличающихся более высокой растворимостью в воде и более высокой активностью образуемых ими макрорадикалов, академик С. С. Медведев предложил другой механизм эмульсионной полимеризации:

1. Вследствие высокой вязкости ПМЧ радикалы инициатора (In) не могут проникнуть в ее объем, и процесс идет в основном на поверхности (скорость пропорциональна суммарной поверхности частиц, а $N \sim [\mathcal{E}]^3$ является следствием этого).

2. После исчезновения капель мономера скорость процесса остается постоянной; постоянная концентрация мономера ($[M] = \text{const}$) поддерживается не во всем объеме ПМЧ, а только в ее наружной оболочке. Например, свободные капли винилацетата исчезают при конверсии 20–30%, а постоянство скорости полимеризации наблюдается до 70–80%-ной степени конверсии.

3. Невозможность диффузии радикала в объем ПМЧ может быть связана с высокой реакционной способностью радикала – он реагирует раньше, чем успевает проникнуть в ПМЧ. Аналогичное явление наблюдается в случае нерастворимости полимера в собственном мономере.

Теория Медведева лучше объясняет закономерности полимеризации полярных мономеров, а теория Смита – Эварта – неполярных. В общем случае эмульсионная полимеризация может протекать по промежуточному механизму.

Зарождение ПМЧ может происходить тремя способами:

а) *мицеллярным* (образование ПМЧ из мицелл эмульгатора рассмотрено ранее);

б) *гомогенным*: при значительной растворимости мономера в воде иницирование и рост цепи начинаются в растворе; лишь при некоторой степени полимеризации олигомерные молекулы выпадают из раствора, образуя ПМЧ;

в) способом *квазиспонтанного эмульгирования*: если эмульгатор относительно хорошо растворим в воде и мономере, то диспергирование мономера возможно до размеров ПМЧ (образующихся обычным путем). Полимеризация в таких стабилизированных микрокаплях (в микроэмульсиях) идет без подпитки мономером, т. е. в дискретном объеме.

В реальном процессе эти три механизма формирования ПМЧ могут реализоваться одновременно с большей или меньшей долей вероятности. При этом поступление мономера в зону реакции может быть: вследствие диффузии из капель в активные мицеллы (а), диффузии из водного раствора (б) или без поступления мономера (в).

Иницирование эмульсионной полимеризации при использовании водорастворимых инициаторов начинается с их распада в водной фазе и первичного взаимодействия иницирующих радикалов с мономером в той же фазе. После нескольких актов присоединения мономера олигомерный радикал становится гидрофобным и проникает в мицеллу, где продолжается рост цепи. В случае маслорастворимых инициаторов оба процесса протекают в мономерной фазе ПМЧ, при этом один из образовавшихся при распаде инициатора радикалов должен покинуть ПМЧ (если размер ПМЧ более 0,1 мкм, то в ней могут быть и два радикала). Иногда на разложение инициатора оказывает влияние эмульгатор.

Рост цепи осуществляется независимо от типа нуклеации либо в объеме, либо в поверхностном слое ПМЧ (в адсорбционном слое эмульгатора редко, например при сополимеризации двух мономеров, растворимых в различных фазах).

Обрыв цепи независимо от характера формирования ПМЧ является бимолекулярным и происходит только при попадании в ПМЧ второго радикала, при этом из-за высокой вязкости внутри активной мицеллы (концентрация мономера в ней $\approx 40\%$), k_0 невелики $(3,6\text{--}4,4) \cdot 10^2$). Гель-эффект возможен лишь в больших ПМЧ.

Кинетика эмульсионной полимеризации. Для большинства эмульсионных систем зависимость «конверсия – время» состоит из трех участков (рис. 2.10): участок II в пределах от 5–10 до 50–70%

характеризуется $r = \text{const}$. Зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора $[\text{Э}]$ и инициатора $[\text{In}]$ описывается уравнением

$$r \approx [\text{Э}]^a [\text{In}]^b, \quad (2.62)$$

где $a = 0,1-0,6$; $b = 0,4-1,0$.

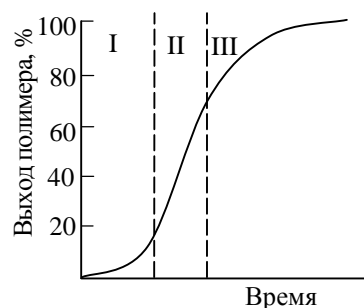


Рис. 2.10. Кинетическая кривая эмульсионной полимеризации:
I – ускорение; II – постоянная скорость; III – замедление полимеризации

Так, при зарождении частиц по мицеллярному механизму по теории Смита – Эварта $r \approx [\text{Э}]^{0,6}$. В случае гомогенной нуклеации порядок по эмульгатору близок к нулю, т. е. r почти не зависит от $[\text{Э}]$. Существует корреляция между растворимостью мономера в воде и порядком реакции по эмульгатору (рис. 2.11); иногда порядок реакции по эмульгатору больше 0,6 (эмульгатор участвует в иницировании). При полимеризации в присутствии ПАВ малополярных мономеров $b > 0,4$ (0,4 – по теории Смита – Эварта).

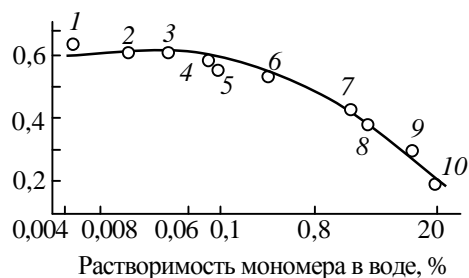


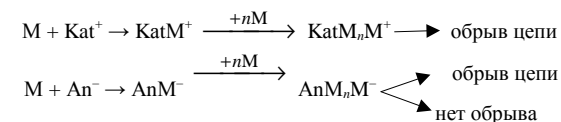
Рис. 2.11. Зависимость порядка реакции по эмульгатору a от растворимости мономеров в воде:

1 – винилкапринат; 2 – метилстирол; 3 – стирол; 4 – бутилметакрилат;
5 – бутилакрилат; 6 – бутадиен; 7 – метилметакрилат; 8 – винилацетат;
9 – акрилонитрил; 10 – акролеин

С повышением полярности мономера порядок реакции по инициатору растет, достигая 1 (винилхлорид, винилацетат). Повышенный порядок реакции b связывают с зависимостью числа радикалов в частице от концентрации инициатора: повышение числа радикалов в ПМЧ обусловлено ограничением их подвижности вследствие как роста вязкости, так и закрепления в адсорбционном слое эмульгатора.

2.1.6. Ионная полимеризация

Процессы ионной полимеризации охватывают широкий круг реакций образования макромолекул из ненасыщенных или циклических мономеров под действием катионов или анионов. В отличие от гомолитической радикальной полимеризации ионная – гетеролитическая:



Отличительные черты ионной полимеризации:

1. Скорость процесса и строение макромолекул зависят от природы реакционной среды (ее полярности, сольватирующей способности). Для одной и той же системы «мономер – ионный инициатор» в разных растворителях наблюдаются разные кинетические закономерности (в радикальной полимеризации природа растворителя не влияет на кинетические уравнения, изменяется лишь молекулярная масса полимера из-за передачи цепи на растворитель или обрыва цепи).

2. Природа ионного инициатора влияет на закономерности полимерообразования. Если в радикальной полимеризации константы скорости иницирования принимают константу распада ингибиторов, которая много меньше константы присоединения R^* к мономеру, то в ионной полимеризации это не соблюдается.

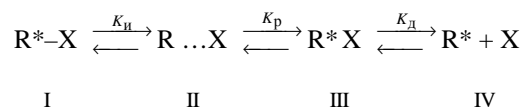
3. Реакция обрыва не бимолекулярная, а мономолекулярная или вообще отсутствует (безобрывная) полимеризация с «живущими» цепями. Стационарное состояние в ионной полимеризации или не

достигается совсем, или имеет другую природу; постоянная концентрация активных центров достигается только при высокой скорости инициирования и отсутствии реакций обрыва.

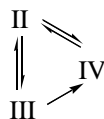
4. В большей степени возможно регулирование размеров и структуры макромолекул (большая молекулярная масса при малом молекулярно-массовом распределении, стереорегулярность).

Кинетические схемы процессов ионной полимеризации соответствуют строго определенным условиям.

Активные центры можно представить общей формулой R^*-X , где R^* – атом, группа атомов, полимерная цепь с полным или частичным зарядом другого знака. Ионный инициатор R^*-X в реакционной среде может находиться в различных формах:



В форме I связь ковалентная. Эта форма не участвует в иницировании. Форма II – прочная ионная или контактная пара; III – ионная пара, разделенная молекулами растворителя; IV – свободные ионы, образовавшиеся при полной диссоциации молекул инициатора. Переход контактных ионных пар в разделенные не обязателен:



Константы K_i , K_p или K_d находят экспериментально по данным УФ-спектроскопии, K_p также из спектров ЭПР.

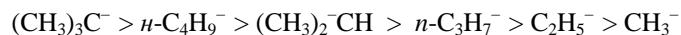
R^* – ион, X – противоион. Наиболее важные активные центры:

– анионные: R_3C^- , $R_3C^{\delta-}-Mt^{\delta+}$, RO^- , $RO^{\delta-}-Mt^{\delta+}$, NH_2^- , OH^- ;

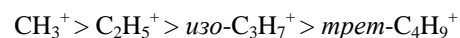
– катионные: R_3C^+ , $R_3C^{\delta+}-Y^{\delta-}$, R_3O^+ , $R_3O^{\delta+}-Y^{\delta-}$, H^+ ;

где Mt – металл, Y – нуклеофильный радикал, частица.

Карбанионы по активности располагаются в ряд:



Реакционная способность инициаторов R^+-Y^- для тех же активных катионов имеет противоположный ряд:



Ионная полимеризация, как любой цепной процесс, включает три стадии:

а) возникновение активных центров: $M \xrightarrow{k_i} M^*$;

б) рост цепи: $M^* + (n-1)M \xrightarrow{k_p} M_n^*$;

в) обрыв (деактивация цепи): $M_n^* \xrightarrow{k_o} M_n$.

На степень полимеризации и характер молекулярно-массового распределения полимеров, синтезируемых ионной полимеризацией, влияют реакции передачи цепи: $M_n^* + B \xrightarrow{k_{пер}} M_n + B^*$, где B – агент передачи цепи (мономер, растворитель или другой компонент реакционной смеси).

Принимают, что константы k_i , k_p , k_o не зависят от длины цепей. Скорость образования полимера в наибольшей степени определяется активностью центров M^* которую в общем виде выражают уравнением

$$\frac{d[M^*]}{dt} = r_i - r_o, \quad (2.63)$$

где r_i , r_o – скорости возникновения и гибели активных центров.

Механизм иницирования сказывается на кинетическом порядке этой стадии полимеризации. В уравнение (2.63) $[M]$ входит в степени 1–2, а порядок реакции по инициатору колеблется от $1/n$ до n , где n – число целое. Дробный порядок по инициатору обусловлен двумя причинами – его ассоциированным состоянием и диссоциацией на свободные ионы.

Кинетика начального периода определяется соотношением скоростей иницирования и роста. Быстрое иницирование приводит к почти одновременному вводу в процесс всех активных центров, тогда как при медленном иницировании их концентрация возрастает в ходе полимеризации (рис. 2.12); в последнем случае полимеризация протекает с постепенным ускорением.

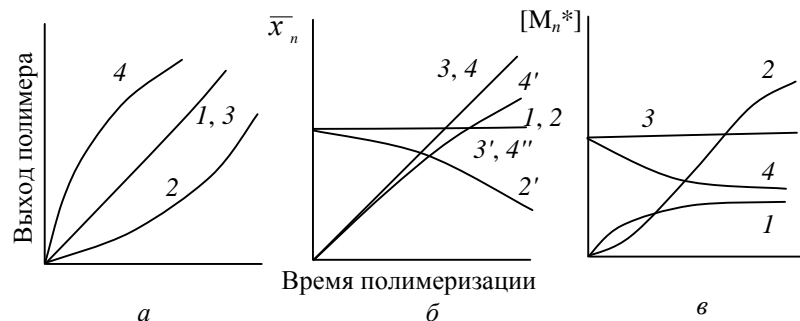


Рис. 2.12. Изменение в процессе ионной полимеризации выхода полимера (а), его среднечисловой степени полимеризации (б) и концентрации активных центров (в): 1, 3 – стационарная полимеризация; 2, 2', 3, 4, 4', 4'' – нестационарная полимеризация с медленным (1, 2, 2') и быстрым (3, 3', 4, 4'') иницированием; 2', 3', 4', 4'' – процессы с передачей цепи ($k_{пер} \neq 0$); 2', 4' – реакции обрыва цепи ($k_o \neq 0$)

В безобрывных процессах ($k_o = 0$) при быстром иницировании быстро устанавливается стационарное состояние; при медленном иницировании стационарность достигается после завершения стадии иницирования.

Среднечисловую степень полимеризации при наличии реакций обрыва и передачи цепи находят по уравнению

$$\bar{x}_n = \frac{\int_0^t r_p dt}{\int_0^t r_o dt + \int_0^t r_{пер} dt}. \quad (2.64)$$

При отсутствии реакции обрыва и передачи \bar{x}_n можно вычислить следующим образом:

$$\bar{x}_n = \frac{\int_0^t r_p dt}{\int_0^t r_n dt} = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M^*]}, \quad (2.65)$$

где $[M]_0$, $[M]_t$, $[M^*]$ – начальная концентрация мономера, текущая его концентрация, концентрация активных центров. Выражение (2.56) показывает на линейный рост размеров цепей с конверсией.

Быстрое иницирование на активных центрах одного типа.

Начальная концентрация растущих цепей $[M^*]$ начиная с некоторого момента будет прямо пропорциональна концентрации инициатора $[In]$:

$$[M^*] = \alpha [In]_0, \quad (2.66)$$

где α – коэффициент иницирования, являющийся функцией f диэлектрической проницаемости среды ϵ и константы равновесия K (K_n , K_p или K_d) и концентрации мономера. При постоянных ϵ и K $\alpha = \text{const}$.

При $k_o = 0$ имеем

$$[M_n^*] = [M^*]_0 = \alpha [C]_0 = \text{const} \quad (2.67)$$

и

$$r_p = k_p [M]^m [M_n^*] = k_p [M]^m \alpha [C]_0, \quad (2.68)$$

где порядок по мономеру $m > 1$. В отсутствие передачи цепи после подстановки в выражение (2.65) значений r_n из (2.63) (при $r_o = 0$) и r_p из уравнения (2.68) получим:

$$\bar{x}_n = \frac{\int_0^t k_p [M]^m \alpha [C]_0 dt}{\int_0^t \alpha [C]_0 dt}, \quad \text{или} \quad \bar{x}_n = k_p [M]^m; \quad (2.69)$$

при мономолекулярном обрыве цепей имеем:

$$-\frac{d[M_n^*]}{dt} = k_o [M_n^*]. \quad (2.70)$$

После интегрирования этого уравнения с учетом того, что $[M^*] = \alpha [C]_0$, для концентрации активных центров получаем:

$$[M_n^*] = \alpha [C]_0 \exp(-k_o t), \quad (2.71)$$

для скорости роста цепи:

$$-\frac{d[M]}{dt} = r_p = k_p [M]^m \alpha [C]_0 \exp(-k_o t) \quad (2.72)$$

и для среднечисловой степени полимеризации в момент времени t :

$$(\bar{x}_n)_t = \frac{[M]_0 - [M]_t}{\alpha[C]_0} \quad (2.73)$$

Медленное иницирование при $r_i = r_o$:

$$r_p = k_p(k_i / k_o)[M]^m[C]; \quad (2.74)$$

$$\bar{x}_n = \frac{k_p[M]}{k_o + k_{пер}^M[M]}, \quad (2.75)$$

где $k_{пер}^M$ – константа передачи цепи на мономер.

При квадратичном обрыве цепи с участием молекул исходного инициатора

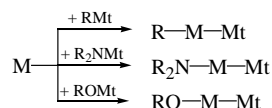
$$r_p = k_p \frac{k_i}{k_o} [M]^m; \quad (2.76)$$

$$\bar{x}_n = \frac{k_p[M]}{k_o[C] + k_{пер}^M[M]}. \quad (2.77)$$

Показатель степени у концентрации мономера m – функция полярности среды и условий проведения ионной полимеризации.

Анионная полимеризация алкенов – процесс образования макромолекул с участием отрицательно заряженного концевго атома растущей цепи (углерод, кислород, сера, азот и др.). Степень удаления противоиона зависит от его природы, свойств среды и температуры. При всем многообразии анионных инициаторов механизм их действия сводится к двум типам взаимодействий:

1. Непосредственное присоединение иницирующего агента к мономеру:



где Mt – щелочной или щелочно-земельный металл. Связь M–Mt полярна, поэтому иницирование осуществляется анионом: $R^- + M \rightarrow RM^-$.

2. Перенос электрона на мономер с образованием анионной частицы без присоединения инициатора или его фрагмента к

мономеру. Например, при иницировании системой Na + нафталин образуется продукт MM^-Na^+ , который является бифункциональным агентом, способным иницировать полимеризацию как по ионному, так и по радикальному механизму. Однако радикальные центры быстро исчезают при рекомбинации:



и образуются анионные центры, способные расти с обоих концов.

Полимеризация неполярных ненасыщенных мономеров. Стирол, бутадиен, изопрен и др. полимеризуются в углеводородных средах под действием *n*-бутиллития при комнатной температуре.

Кривые в координатах выход полимера и время имеют S-образный характер ($r = \text{const}$ до 60 %-ной конверсии).

Скорости иницирования и роста цепи определяют из уравнений:

$$r_i = k' [M][n-C_4H_9Li]^{1/6}; \quad (2.78)$$

$$r_p = k'' [M][C_4H_9M_nLi]^{1/2}. \quad (2.79)$$

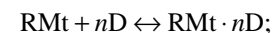
Здесь $C_4H_9M_nLi$ – растущие цепи. Общая энергия активации полимеризации $E_{эксп}$ включает энергию активации диссоциации инициатора на мономерные формы E' и энергию активации роста:

$$E_{эксп} = 1/2E' + E_r; \quad (2.80)$$

$$E_{эксп} = 62-83 \text{ кДж/моль.}$$

Молекулярно-массовое распределение – узкое ($K_i \gg K_p$).

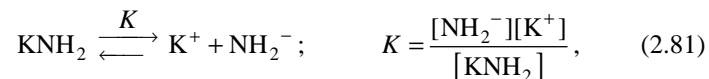
Полимеризация неполярных мономеров в неполярных средах с добавками каталитических количеств полярных веществ. Добавками служат электронодонорные вещества (амины, сульфиды, ацетали, простые эфиры), образующие комплексные соединения с исходными инициаторами или с активными центрами:



Комплексообразование ослабляет связи C–Mt, что повышает эффективность полимеризации (скорость возрастает в сотни раз!).

Полимеризация неполярных мономеров в полярных средах. Основная особенность – диссоциация инициатора; даже при низкой

константе диссоциации K_d свободные ионы участвуют в процессе, значительно ускоряя его по сравнению с ионными парами. Пример – полимеризация стирола амидом калия в жидком NH_3 при -33°C (кипение аммиака):



так как $[\text{K}^+] = [\text{NH}_2^-]$, то концентрация анионов равна:

$$[\text{NH}_2^-] = (K[\text{KNH}_2])^{0.5}. \quad (2.82)$$

Скорость инициирования определяют по уравнению

$$r_i = k_i[\text{NH}_2^-][\text{M}] \quad (2.83)$$

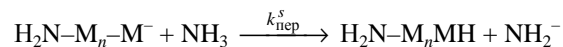
или

$$r_i = k_i K^{0.5}[\text{M}][\text{KNH}_2]^{0.5}. \quad (2.84)$$

Рост цепи $\text{H}_2\text{N}-\text{M}_n-\text{M}^- + \text{M} \xrightarrow{k_p} \text{H}_2\text{N}-\text{M}_{n+1}-\text{M}^-$ происходит со скоростью

$$r_p = k_p[\text{M}][\text{M}^-], \quad (2.85)$$

где $[\text{M}^-]$ – общая концентрация активных центров; обрыв цепи происходит вследствие передачи цепи на растворитель (NH_3):



с регенерацией иницирующего амидного аниона.

Скорость обрыва:

$$r_o = r_{\text{пер}} = k_{\text{пер}}^s[\text{M}^-][\text{NH}_3]. \quad (2.86)$$

Общая скорость полимеризации равна:

$$r = \frac{k_i k_p K [\text{M}]^2 [\text{KNH}_2]}{k_{\text{пер}}^s [\text{NH}_3] [\text{K}^+]}; \quad (2.87)$$

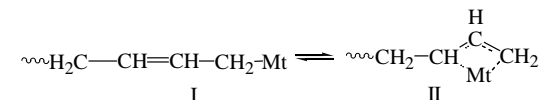
$$r = \frac{k_i k_p [\text{M}]^2 [\text{NH}_2^-]}{k_{\text{пер}}^s [\text{NH}_3]}. \quad (2.88)$$

Среднечисловая степень полимеризации:

$$\bar{x}_n = \frac{k_p [\text{M}]}{k_{\text{пер}}^s [\text{NH}_3]}. \quad (2.89)$$

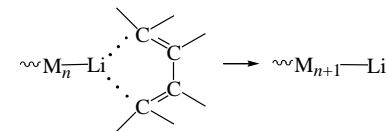
Стереорегулирование при анионной полимеризации неполярных мономеров. Регулировать структуру цепей при анионной полимеризации можно: изменением природы противоиона в неполярной среде $[\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Pb}]$, переходом от неполярной к полярной среде без изменения противоиона, введением малой порции электронодонора (сильного основания Льюиса).

Тот или иной вид соединения звеньев в цепи обусловлен строением концевой фрагмента и спецификой взаимодействия с мономером растущего конца или противоиона. Так, при полимеризации бутадиена под действием щелочных металлов или металлоорганических соединений концевые алкенильные группы могут переходить в π -аллильные:



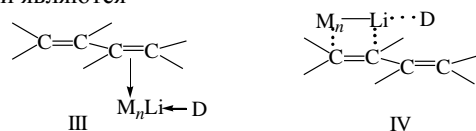
Структура I характерна в углеводородной среде для $\text{Mt}=\text{Li}$, а структура II – в среде тетрагидрофурана.

Природа противоиона влияет на характер комплексообразования, предшествующего акту присоединения мономера:



Такое комплексообразование является ориентирующим актом, определяющим строение звена в последующем процессе присоединения мономера к цепи.

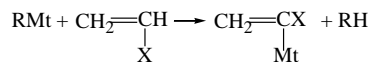
В системе с электронодонорами D, присутствующими в количествах, эквивалентных к активным центрам, промежуточными образованиями являются



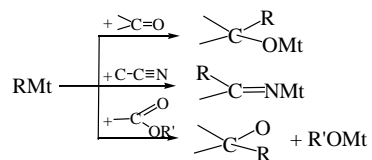
Основной фактор, определяющий структуру цепи, – акцепторная способность противоиона, определяющая предориентационные эффекты. Конечный эффект зависит еще от стереохимии перехода молекулы мономера из комплекса к растущей цепи, для которого важна природа мономера.

Отсутствие предварительной ориентации, так же как и π -аллильное состояние концевой связи C–Mt (структура II), приводит в случае диенов (бутадиен, изопрен) к преимущественному образованию 1,2- или 3,4-звеньев. Однако стереорегулярные полимеры при анионной полимеризации неполярных мономеров не образуются.

Анионная полимеризация полярных ненасыщенных мономеров (акрилонитрила, винилхлорида, метилметакрилата). Их реакционная способность значительно выше. Специфическая особенность – возможность протекания побочных реакций с участием инициатора и мономера. Для металлоорганических инициаторов это могут быть реакции металлизации:



или замещения:



Пример металлизации: при взаимодействии *n*-бутиллития с акрилонитрилом в гексане при 30°C образуется 14% бутана, а в среде более полярного тетрагидрофурана даже при –78°C его количество достигает 80%.

Учет этих и других реакций необходим при оценке кинетики процесса, строения и размеров макромолекул. Например, анионную

полимеризацию акриловых и метакриловых мономеров в присутствии RMt, где Mt – щелочной металл или Mg, отличает низкая температура процесса (от –80 до –50°C), высокая скорость, большая молекулярная масса полимера, быстрое расходование инициатора ($\alpha \approx 0,01$) из-за побочных реакций, комплексообразование инициатора и активных центров с мономером.

Скорость полимеризации определяется по уравнению

$$r = \frac{k_i}{k_{\text{поб}}} k_p [\text{In}]_0^n [\text{M}]^m, \quad (2.90)$$

где $k_{\text{поб}}$ – суммарная константа всех побочных реакций по инициатору и мономеру. Эффективность инициирования $\alpha = r_i / r_{\text{поб}}$ или $\alpha = k_i / k_{\text{поб}}$ – если порядки реакций инициирования и дезактивации совпадают.

Среднечисловая степень полимеризации

$$\bar{x}_n = \frac{[\text{M}]_\phi}{\alpha [\text{C}]_0}, \quad (2.91)$$

где ϕ – конверсия; α – эффективность инициирования.

Из уравнения (2.91) следует линейный рост молекулярной массы полимера с ростом конверсии, что имеет место на практике. Порядок реакции по инициатору и мономеру изменяется при переходе от одного инициатора к другому даже в одной и той же среде, например полимеризация метилметакрилата в толуоле представлена в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Порядок реакции по мономеру и по инициатору при полимеризации метилметакрилата

Порядок реакции	Инициатор		
	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li (C ₂ H ₅) ₂ Zn	<i>n</i> -(C ₄ H ₉) ₂ Mg ₂ J
По мономеру <i>m</i>	1,5	2	1
По инициатору <i>n</i>	0,5	2	1

Второй порядок по инициатору – биомолекулярное генерирование активных центров. Второй порядок по мономеру связан с соотношением скоростей реакций инициатора и дезактивации инициатора, а также с комплексообразованием мономера и активного центра.

При анионной полимеризации акриловых мономеров возможно образование регулярно построенных макромолекул.

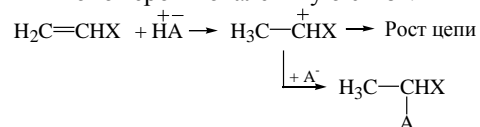
Так, литийалкилы при низкой температуре и минимально полярной среде образуют преимущественно изотактические полимеры. Повышение полярности среды, концентрации мономера вызывает возрастание синдиотактических последовательностей.

2.1.7. Катионная полимеризация алкенов

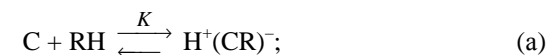
Катионной (электрофильной) полимеризацией называют процесс образования макромолекул, в котором активные растущие цепи несут положительный заряд. Главный критерий способности мономера к катионной полимеризации – нуклеофильность двойной связи. Поэтому заместители, увеличивающие электронную плотность на двойной связи, повышают ее склонность к катионной полимеризации.

Иницирование процесса. Инициатор – источник положительно заряженных частиц, возникающих либо самопроизвольно, либо в результате реакции с мономером или специально вводимым соединением. Обычно это вещества кислотного характера: протонные и апротонные кислоты, комплексы кислот Льюиса с соединениями – донорами электронов, соли карбония типа $\text{Ph}_3\text{C}^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$, соли оксония вида $\text{Et}_3\text{O}^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$ ($\text{H}^+ - \text{HSO}_4^-$, ClO^- , H_2PO_4^- , CF_3COO^- , BF_4^- и др.).

Протонные кислоты используют для получения полимеров лишь в случаях, когда образуемый ими анион не обладает сильной нуклеофильностью, в противном случае он образует с протонированным мономером ковалентную связь:



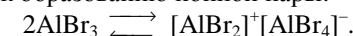
Кислоты Льюиса – AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , TiCl_4 позволяют при низких температурах получить полимер с высокой молекулярной массой. Они применяются в комбинации с протоно-донорными добавками, например BF_3 + следы воды. Вода (активатор) реагирует с инициатором с образованием комплекса, который протонирует мономер и формирует катионные частицы, иницирующие дальнейший рост цепи: $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$. Общая схема процесса катионной полимеризации:



где С – инициатор, RH – активатор, М – мономер.

Если активатор – алкилгалогенид, например в системе $\text{AlCl}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{CCl} \xrightleftharpoons{K} (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$, то образование иницирующих катионов возможно только с участием мономера: $\text{M} + \text{AlCl}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{CCl} \xrightarrow{k_{\text{и}}} (\text{CH}_3)_3\text{CM}^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$.

Принципиально возможен катализ только одной кислоты Льюиса, если она способна к образованию ионной пары:



Для солей карбония возможен механизм иницирования, состоящий в переносе электрона от мономера на катион с образованием свободного радикала и катион-радикала мономера $\text{R}^+ + \text{M} \rightleftharpoons \text{R}^\bullet + \text{M}^+$, при этом радикалы R^\bullet стабильны и не являются инициаторами.

Скорость иницирования равна:

$$r_{\text{и}} = Kk_{\text{и}}[\text{C}][\text{RH}][\text{M}], \quad (2.92)$$

где [C] – инициатор, [RH] – активатор.

Если более медленной является реакция (а), то скорость иницирования не зависит от концентрации мономера:

$$r_{\text{и}} = Kk_{\text{и}}[\text{C}][\text{RH}]. \quad (2.93)$$

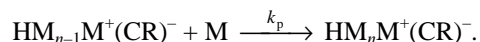
Если равновесие $\text{C} + \text{RH} \xrightleftharpoons{K} \text{H}^+(\text{CR})^-$ полностью сдвинуто вправо, то все зависит от соотношения инициатора и активатора: при избытке инициатора

$$r_{\text{и}} = Kk''[\text{RH}][\text{M}], \quad (2.94)$$

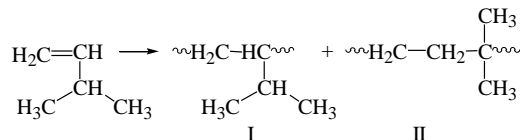
а при избытке активатора

$$r_{\text{и}} = Kk'''[\text{C}][\text{M}]. \quad (2.95)$$

Рост цепи. Независимо от типа инициатора (H^+ , R_3O^+ и т. д.) после первого акта взаимодействия с ненасыщенным соединением ион карбония становится активным центром, к которому последовательно присоединяются молекулы мономера:

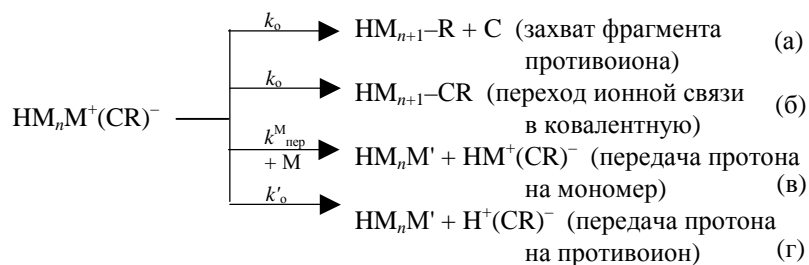


Скорость роста цепи равна: $r_p = k_p[\text{HM}_n\text{M}^+(\text{CR})^-][\text{M}]$ или $r_p = k_p[\text{M}^+][\text{M}]$. Рост цепи может осложняться внутримолекулярной перегруппировкой. Продукт полимеризации 3-метилбутена-1 содержит нормальные звенья I и изомерные II в соотношении, зависящем от температуры:



При -130°C звеньев I нет, при -100°C – 30% звеньев I.

Обрыв цепи имеет гораздо большее значение, чем в анионном процессе. Здесь нет «живых» макромолекул и нет возможности, введя дополнительно мономер, увеличить молекулярную массу полимера. В катионной полимеризации продолжительность жизни активных центров невелика. Поэтому при катионной полимеризации стирола и изопрена степень полимеризации не превышает 50. Общим свойством активных центров типа M_nM^+ является тенденция к стабилизации: отщеплением протона, захватом аниона, изомеризацией в более устойчивую форму. Поэтому возможность получения высокой молекулярной массы определяется соотношением процессов роста и стабилизации активных центров. Схемы реакций обрыва и передачи цепи:



Кинетическому обрыву цепи соответствуют реакции (а) и (б), причем вторая характерна для протонных кислот и I_2 . Кинетические уравнения реакций обрыва различны для каждого из процессов (а)–(г).

Для мономолекулярного обрыва вследствие перегруппировки ионной пары (реакция (г)) $r_o = k_o[\text{HM}_n\text{M}^+(\text{CR})^-]$.

Степень полимеризации выражается уравнением

$$\begin{aligned} \bar{x}_n = r_p / (r_o + \sum r_{\text{пер}}) &= k_p[\text{M}^+][\text{M}] / (k_o[\text{M}^+] + k_{\text{пер}}^{\text{M}}[\text{M}^+][\text{M}] + k'_{\text{пер}}[\text{M}^+]) = \\ &= k_p[\text{M}] / (k_o + k_{\text{пер}}^{\text{M}}[\text{M}] + k'_{\text{пер}}), \end{aligned} \quad (2.96)$$

или

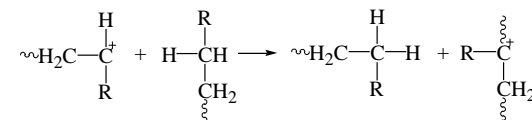
$$1 / \bar{x}_n = (k_o + k'_{\text{пер}}) / (k_p[\text{M}]) + k_{\text{пер}}^{\text{M}} / k_p. \quad (2.97)$$

Кроме передачи цепи на мономер возможны реакции передачи на растворитель, примеси или спецдобавки:



где XA – вода, спирты, кислоты, амины, эфиры, ангидриды.

При передаче цепи на полимер, например при катионной полимеризации пропилена, образуются только олигомеры, так как растущие частицы представляют собой очень активные вторичные ионы карбония, отрывающие третичные атомы водорода от полимера:



Многие из передатчиков цепи (вода, спирты) часто используются в качестве активаторов, поэтому их передозировка выше эквивалентного количества по отношению к инициатору может привести к возрастанию доли передачи цепи и к снижению молекулярной массы.

Кинетика процесса в определенной мере зависит от характера обрыва цепи. Для мономолекулярного обрыва (уравнения (а) и (г)) справедливы кинетические выражения

$$r_i = Kk_i[\text{C}][\text{RH}][\text{M}]; \quad (2.98)$$

$$r_p = k_p[\text{M}^+][\text{M}]; \quad r_p = k_p[\text{HM}_n\text{M}^+(\text{CR})^-][\text{M}]; \quad (2.99)$$

$$r_o = k_o[\text{HM}_n\text{M}^+(\text{CR})^-]. \quad (2.100)$$

Допуская, что в стационарном состоянии концентрации активных центров постоянны (т. е. $r_i = r_o$), имеем:

$$r_p = Kk_n k_p [C][RH][M]^2 / k_o. \quad (2.101)$$

Степень полимеризации определяется следующим образом:

$$\bar{x}_n = r_p / r_o = k_p [M] / k_o. \quad (2.102)$$

Если обрыв цепи происходит путем передачи протона на мономер (бимолекулярная реакция (в)), то количество активных центров можно выразить:

$$[HM^+(CR)^-] = Kk_n [C][RH] / k_o, \quad (2.103)$$

скорость полимеризации

$$r_p = Kk_n k_p [C][RH][M] / k_{пер}^M, \quad (2.104)$$

степень полимеризации:

$$\bar{x}_n = k_p / k_{пер}^M = 1 / C_M. \quad (2.105)$$

Если преобладает передача цепи на агент ХА, то концентрация активных центров равна:

$$[HM^+(CR)^-] = Kk_n [C][RH][M] / (k_{пер}^{XA} [XA]);$$

$$r_p = Kk_n k_p [C][RH][M]^2 / (k_{пер}^{XA} [XA]). \quad (2.106)$$

$$\bar{x}_n = k_p [M] / (k_{пер}^{XA} [XA]) = [M] / (C_{XA} [XA]). \quad (2.107)$$

Катионная полимеризация, как и радикальная, является экзотермическим процессом. Энергию активации для процесса образования с данной скоростью (E_r) и данной степенью полимеризации ($E_{\bar{x}_n}$) можно представить уравнениями:

$$E_r = E_n + E_p - E_o; \quad (2.108)$$

$$E_{\bar{x}_n} = E_p - E_o, \quad (2.109)$$

если обрыв цепи происходит путем передачи, то E_o заменяют на $E_{пер}$.

Рост цепи путем присоединения иона к мономеру в малополярной среде не требует большой энергии (E_p невелико), поэтому E_n и E_o почти всегда больше E_p . Суммарное значение E_r находится в пределах 41,6–62,4 кДж/моль. Для некоторых систем E_r отрицательна, что свидетельствует о повышении скорости с понижением температуры.

Для одного и того же мономера E_r может изменяться в зависимости от типа инициатора, природы растворителя и сокатализатора. Абсолютные значения E_r катионной полимеризации всегда ниже, чем радикальной.

Энергия активации $E_{\bar{x}_n}$ образования полимера со степенью полимеризации \bar{x}_n всегда отрицательная, так как всегда $E_o > E_p$, независимо от способа обрыва. Отрицательные значения $E_{\bar{x}_n}$ показывают, что с ростом температуры степень полимеризации уменьшается.

Абсолютные значения $E_{\bar{x}_n}$ выше в случае ограничения цепей путем передачи цепи, нежели путем рекомбинации или самопроизвольного обрыва.

Катионная полимеризация изобутилена и стирола. Это единственный способ получения высокомолекулярного полиизобутилена. Изобутилен чрезвычайно активен к катионным агентам, что проявляется во взрывной скорости его полимеризации даже при -200°C . Поэтому данный процесс осуществляют в подходящих растворителях (этилен, тетрагидрофуран, CH_2Cl_2). Иницирование происходит по уравнению $H^+(CR)^- + M \xrightarrow{k_n} HM^+(CR)^-$, а обрыв – путем передачи протона от активного конца с формированием концевой двойной связи и исходного комплекса «инициатор – активатор» (реакция (г)).

Более медленно процесс идет в углеводородных средах.

В присутствии AlBr_3

$$r = k[M][\text{AlBr}_3]^2. \quad (2.110)$$

Второй порядок по инициатору в этом уравнении обусловлен превращением

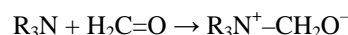


При оценке зависимости молекулярной массы полиизобутилена от температуры синтеза установили разность энергий активации реакций роста и ограничения цепей: $\Delta E = E_p - (E_o + E_{пер}^M + E'_{пер})$. ΔE лежит в широких пределах, захватывая отрицательные значения. При полимеризации в CH_2Cl_2 под

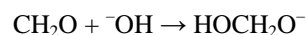
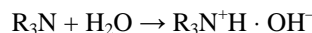
Специфическая особенность (кроме формальдегида) – низкая предельная температура процесса (–31°C для ацетальдегида; 12°C для трихлоруксусного альдегида; 30°C для CH₂O в CH₂Cl; 126°C для CH₂O. Она обусловлена невысоким значением энтальпии процесса: ΔH для ацетальдегида равна ~29,3 кДж/моль, что значительно ниже, чем при полимеризации по двойной связи C=C (62,4–83,2 кДж/моль).

Карбонильные соединения могут полимеризоваться с раскрытием связи C=O под действием как анионных, так и катионных инициаторов.

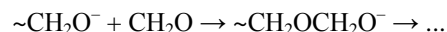
Анионная полимеризация. Инициирование проводят гидроксидами, оксидами и солями карбоновых кислот щелочных и щелочно-земельных металлов, алкилпроизводными алюминия, аминами:



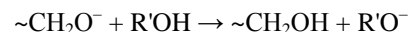
или



Рост цепи происходит так же, как и при полимеризации алкенов:



Обрыв цепи возможен вследствие передачи на агенты ограничения R'OH (в том числе и на воду):



Предпочтительность реакций инициирования по первой схеме определяется полярностью среды, основностью амина, наличием примесей воды в реакционной среде. Для ряда систем получены кинетические характеристики, приведенные в табл. 2.11.

Таблица 2.11

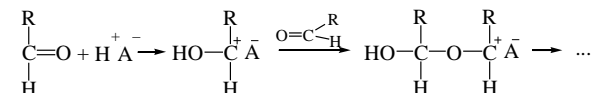
Параметры анионной полимеризации CH₂O в среде диэтилового эфира

Инициатор	Температура, °C	Порядок реакции по		E, кДж/моль
		мономеру	инициатору	
Дибутиламин	–58	1,7–2,6	–	17,0
Стеарат Ca в толуоле	–30	1	1	37,4
Трибутиламин	–78	1	1	16,2
Трифенилфосфин	–78	1	1	16,6

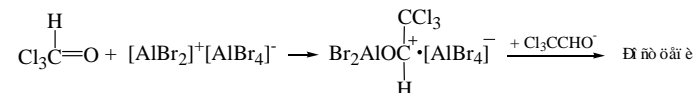
Для полимеризации альдегидов с длинными алифатическими радикалами требуются более сильные основания.

Замещение атомов водорода в алкильной группе альдегидов и кетонов на электроноакцепторные атомы галогенов существенно повышает склонность к анионной полимеризации по карбонильной группе. При полимеризации ацетальдегида возможно образование полимеров регулярного строения.

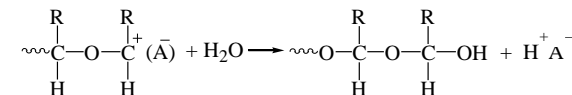
Катионная полимеризация протекает под действием сильных протонных кислот (соляная, уксусная), а также кислот Льюиса. Стадии инициирования и роста:



В случае инициирования кислотами Льюиса процесс может идти как с сокатализаторами, так и без них:



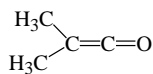
Обрыв происходит передачей цепи на воду или другой агент (сокатализатор, агент передачи цепи):



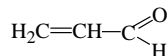
Полимеризация в углеводородах сопровождается выпадением полимера в осадок, активные центры выключаются из стадии роста («физический» обрыв).

Молекулярная масса полиформальдегида и конверсия линейно возрастают во времени. Синтезируемые из альдегидов полиацетали термически нестабильны. Повысить термостабильность на 100°C удастся превращением активных концевых OH-групп в неактивные эфирные путем взаимодействия с ангидридами кислот.

Ионная полимеризация мономеров с C=O- и другими группами. Некоторые мономеры наряду с C=O-группами содержат ненасыщенные связи C=C, например диметилкетен

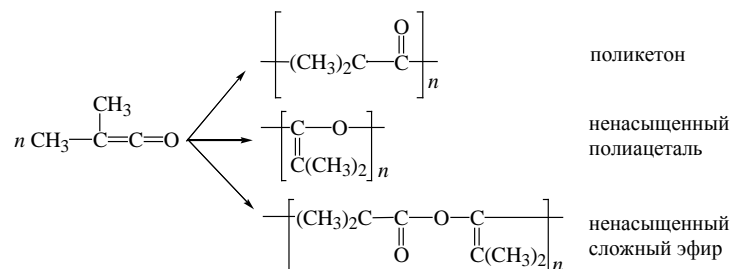


и акролеин



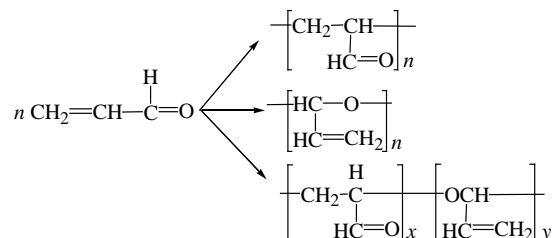
В зависимости от типа инициатора и условий процесса полимеризация может происходить по той или иной двойной связи.

Так, в присутствии Al- и Mg-органических соединений могут образовываться полимеры по трем направлениям:



Поликетоны образуются преимущественно в неполярных средах, а в полярных – полиацетали.

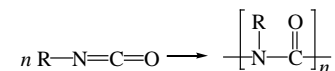
Для акролеина также возможны три направления полимеризации:



При ионном инициировании полимер содержит звенья обоих типов. Только в присутствии Na или NaCN в тетрагидрофуране или толуоле полимеризация происходит по карбонильной группе. С понижением температуры доля реакции по карбонильной группе возрастает.

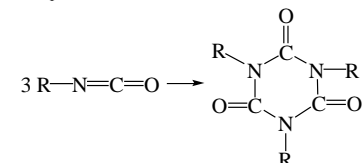
Ионная полимеризация по другим ненасыщенным связям. Изоцианаты $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$ под влиянием анионных инициаторов

(металлоорганические соединения, Na, NaCN) полимеризуются по двойной связи $\text{C}=\text{N}$:

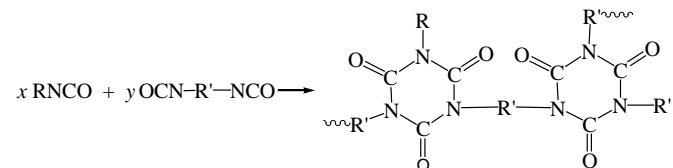


Вследствие низкой предельной температуры некоторые изоцианаты образуют преимущественно циклический тример, например

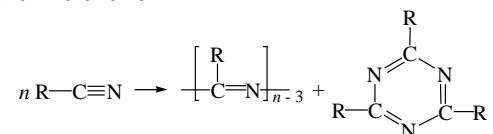
n-гексилизотиоцианат с $T_{\text{пр}} = -22^\circ\text{C}$:



Это используют для синтеза полимеров с циклами в цепи, применяя смеси моно- и диизоцианатов:



К ионной полимеризации способны соединения с тройными связями, например нитрилы. В присутствии TiCl_4 , SnCl_4 они полимеризуются по схеме



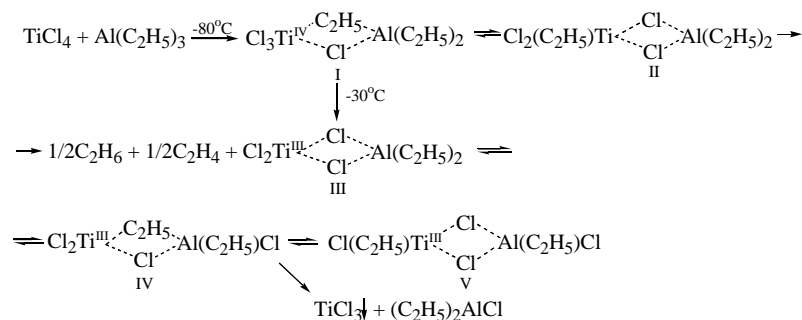
В случае смесей моно- и динитрилов $(\text{NC}-\text{R}'-\text{CN})$ синтезируют макромолекулы с различным содержанием симм-триазиновых циклов, а при большом избытке динитрила – трехмерные полимеры с преобладанием указанных циклов.

2.1.9. Ионно-координационная полимеризация

Наиболее ярко явление координации и стереорегулирования проявляется при использовании катализаторов стереоспецифической

полимеризации на основе органических производных металлов I–III групп периодической системы и их комплексов с соединениями переходных металлов IV–VII групп (например, $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \rightarrow$ полипропилен, $\text{TiCl}_3 + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow$ полибутен, $\text{BuLi} \rightarrow$ полиметилметакрилат). Общим свойством многочисленных каталитических систем является образование комплексов «катализатор – мономер», которое предшествует гетеролитическому разрыву связи в мономере в актах роста цепи.

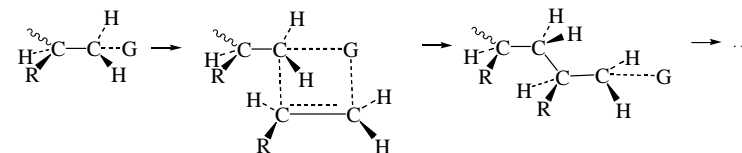
Первая каталитическая система стереоспецифической полимеризации, открытая в 1954 г. К. Циглером и детально изученная Дж. Натта, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$. Инициатором полимеризации является не смесь этих компонентов, а продукт их взаимодействия – комплекс, содержащий связь «переходный металл – углерод» (это достигается алкилированием переходного металла металлоорганическим соединением):



Превращения комплекса I зависят от температуры: при -80°C происходит обратимая изомеризация с возникновением σ -связи Ti–C (комплекс II). Выше -30°C реакция сопровождается восстановлением Ti^{IV} в Ti^{III} и выделением равных количеств этана и этилена. Комплекс III также способен к изомеризации в IV и затем в V, причем последнее соединение содержит σ -связь Ti–C. Все комплексы (I–V) могут быть инициаторами полимеризации. Конечные продукты превращения – нерастворимый TiCl_3 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$.

Определяющая роль процесса полимеризации на комплексных катализаторах принадлежит стабильности связи Ti–C. Катализаторы ионно-координационной полимеризации бывают гомогенными – $(\eta\text{-C}_4\text{H}_9)_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ и гетерогенными – $\text{TiCl}_4 + \text{R}_3\text{Al}$. В последних

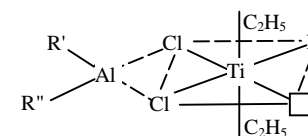
при взаимодействии исходных компонентов формируется твердая фаза. Принципиальных различий в механизме действия гомо- и гетерогенных катализаторов нет. Общая схема стереоспецифической анионно-координационной полимеризации с изотактическим присоединением может быть представлена следующим образом:



Полагают, что на конце растущей цепи имеется тетраэдрический атом C, причем роль четвертого заместителя выполняет фрагмент «катализатор – G».

Аналогично можно представить и катионно-координационную полимеризацию, только на фрагменте G будет знак δ^- , а на атоме C – δ^+ . Основными факторами, влияющими на полимеризацию, являются электроотрицательность металла и стабильность связи «металл – углерод». Для полимеризации олефинов наиболее пригодны Ti, V, Cr (электроотрицательность 1,32; 1,45; 1,56), для диенов – Ni, Co.

Связь Me–C обычно стабильна только при низких температурах; некоторые лиганды у переходного металла могут стабилизировать ее, например растворимый комплекс (цикло- C_5H_5) $_2\text{Ti}(\text{R})\text{Cl-R}'(\text{R}'')\text{AlCl}$:



где C_5H_5 – цикlopentadiенильный радикал; R – алкил; R', R'' – алкил или хлор; \square – вакантное место в координационной сфере атома Ti.

В исходном соединении атом титана имеет тетраэдрическую конфигурацию, при этом он координационно не насыщен. При взаимодействии с алкилалюминием образуются мостиковые трехцентровые связи Ti и Al, титан переходит из тетраэдрической конфигурации в октаэдрическую (титан расположен в центре правильного октаэдра) с вакантным местом в одной из вершин октаэдра, по которому и координируется молекула мономера. Разрез этого комплекса представлен на рис. 2.13.

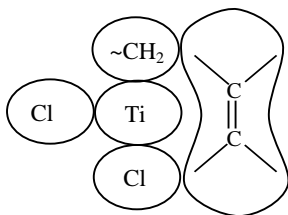
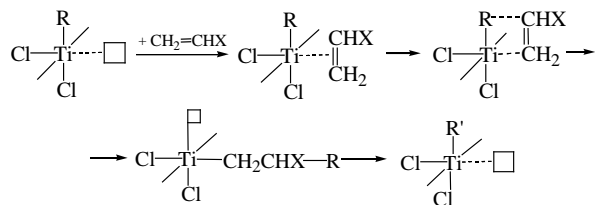
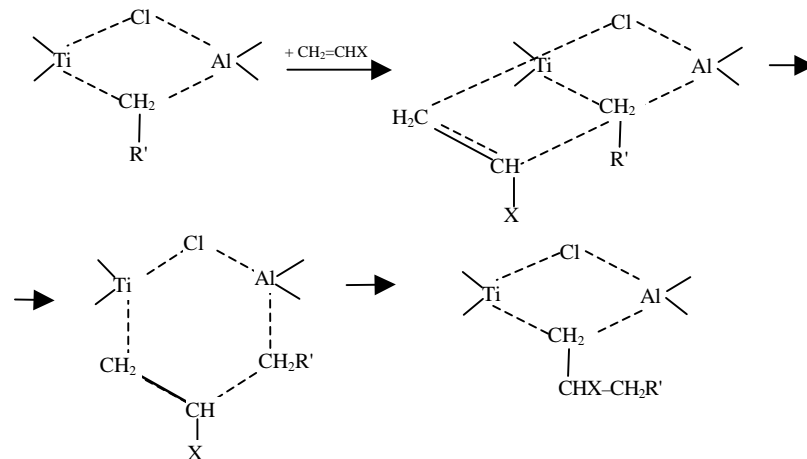


Рис. 2.13. Схематический разрез октаэдрического комплекса «TiCl₄ – алюминийорганическое соединение» по плоскости, содержащей атомы металлов

Схема роста цепи с координацией молекулы олефина у атома титана представлена ниже (плоскость «R – Ti – вакансия» совпадает с плоскостью листа):



В соответствии с этим механизмом вслед за координацией мономера происходит миграция алкильной группы с образованием связи «R – мономер» (комплекс VI), при этом регенерируется вакантная орбиталь с ориентацией, отличающейся от исходной. Последующее присоединение молекул мономера к такому комплексу должно привести к формированию синдиотактической последовательности звеньев. Для протекания изотактического присоединения нужно, чтобы полимерная цепь мигрировала в исходное положение с регенерацией исходной вакантной орбитали. Кроме рассмотренного монометаллического механизма роста цепи существует и второй – биметаллический, предполагающий рост цепи с участием обоих атомов металлов в комплексе. Координация молекулы мономера по этому механизму происходит по полярной связи «титан – углерод» с последующим внедрением в цепь через переходное шестичленное состояние.



За исключением стадии миграции цепи при обмене с вакансией, мономолекулярный механизм предпочтительнее, хотя экспериментально доказать не удалось ни тот, ни другой.

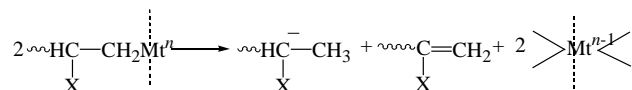
Ионно-координационная полимеризация в присутствии гомогенных катализаторов наиболее изучена на системе «этилен – дициклопентадиенильные производные титана – R₃Al». Скорость полимеризации в указанной системе не зависит от длины радикала R, связанного в комплексе с атомом титана, и от отношения Al : Ti. Все атомы титана действуют как активные центры, поэтому

$$r_p = k_p [\text{Ti}^{\text{IV}}] [\text{M}]_0. \quad (2.112)$$

Для 60°C $k_p = 2 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

Решающее влияние на скорость полимеризации в гомогенной системе на основе (цикло-C₅H₅)₂TiX₂ (X – хлор, алкил) оказывает прочность связи Ti–C. Если связь стабильная, то полимеризация замедляется, а если очень активная – то она распадается прежде, чем начнется полимеризация (системы (C₅H₅)₂Ti(C₂H₅)Cl–AlCl₃ и (C₅H₅)₂Ti(C₂H₅)Cl–R₃Al соответственно).

Восстановление Ti⁴⁺ в Ti³⁺ в гомогенных системах ведет к полной дезактивации катализатора, что проявляется в быстром уменьшении скорости процесса. Восстановление представляет собой диспропорционирование двух растущих цепей:



Кроме этого варианта ограничения цепи возможна и ее передача на металлоорганическое соединение. В этом случае скорость иницирования

$$r_i = \frac{d[\text{M}^*]}{dt} = k_i [\text{M}^*]^2, \quad (2.113)$$

а концентрация растущих цепей проходит через максимум.

Отсюда

$$k_i = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[\text{M}^*]_t} - \frac{1}{[\text{M}^*]_0} \right), \quad (2.114)$$

где $[\text{M}^*]_t$ и $[\text{M}^*]_0$ – текущая и начальная концентрация растущих цепей.

Скорость роста определяется:

$$r_p = k_p [\text{M}^*] [\text{M}]. \quad (2.115)$$

Характер обрыва бимолекулярный.

Степень полимеризации равна (с учетом (2.113) и (2.114) и при условии $[\text{Ti}^4]_0 = [\text{M}^*]_0$):

$$\bar{x}_n = \frac{r_p}{r_i} = \frac{k_p [\text{M}]}{k_i [\text{M}^*]}. \quad (2.116)$$

Текущую концентрацию растущих цепей определяют решением дифуравнения:

$$\frac{d[\text{M}^*]}{dt} = k_i [\text{Ti}^4]_0 - k_o [\text{M}^*]^2. \quad (2.117)$$

Далее можно рассчитать молекулярную массу полимера.

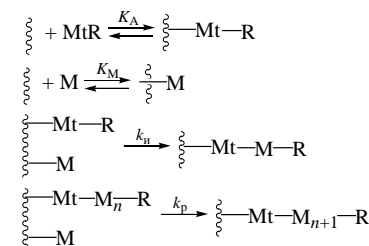
Однако приведенные уравнения не являются универсальными.

Ионно-координационная полимеризация на гетерогенных системах. Гетерогенные катализаторы образуются либо из растворимых исходных компонентов ($\text{TiCl}_4 + \text{R}_3\text{Al}$), либо тогда, когда один из них нерастворим (TiCl_4). Число гетерогенных систем велико, механизм их действия похож на механизм гомогенных катализаторов. Однако гетерогенные катализаторы обладают большей

стереоспецифичностью, связанной с регулирующим действием кристаллической поверхности.

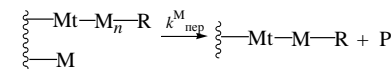
Кинетика полимеризации в гетерогенных системах (многие из них трехфазные: газообразный мономер – растворитель – твердый катализатор) осложняется физическими процессами абсорбции газа жидкой фазой и диффузии растворенного вещества к твердой поверхности катализатора. Для них характерна линейная зависимость скорости полимеризации от площади поверхности катализатора или от его массы. Отклонения от линейности обусловлены вышеуказанными физическими факторами. Поэтому кинетику гетерогенной полимеризации изучают при равновесии между газовой и жидкой фазами, а также в условиях эффективного перемешивания.

Обычно рассматривают процесс, состоящий из адсорбции мономера (K_M) и металлоорганического соединения (K_A) из раствора на поверхности соединения переходного металла с последующим ростом, передачей или обрывом цепи с участием адсорбированных веществ. Схематически превращения на гетерогенных системах представлены ниже (волнистая линия – поверхность соединения переходного металла):



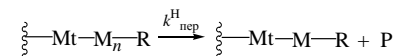
Ограничение цепи:

а) передача цепи на мономер

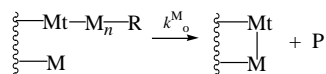


где P – неактивная макромолекула;

б) самопроизвольный внутренний перенос протона:



в) реакция активного центра и мономера с образованием неактивной частицы:



Возможна также передача цепи на переходный металл катализатора или на соединения, содержащие подвижные атомы водорода (H_2 , вода, спирты и т. п.).

Как следует из механизма действия катализатора Циглера – Натта, могут протекать различные процессы алкилирования и восстановления переходного металла, причем каждый из каталитических комплексов I–V, обладающих различной активностью, может участвовать в иницировании полимеризации. Скорость процесса в зависимости от условий может возрастать или убывать во времени (рис. 2.14), образующийся полимер будет иметь широкое молекулярно-массовое распределение.

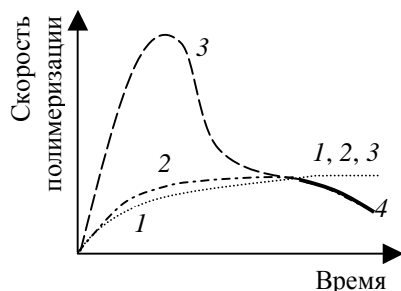


Рис. 2.14. Типичные кинетические кривые полимеризации на гетерогенных системах Циглера – Натта

Кривая 1 – для крупных частиц катализатора, состоящих из агрегатов мелких кристаллов.

Под действием растущих полимерных цепей большие частицы распадаются на более мелкие, увеличивается поверхность катализатора и скорость растет до некоторого постоянного значения. Если катализатор специально измельчить, то промежуток времени до достижения стационарного состояния сокращается (кривая 2). Иногда процесс протекает на различных активных центрах, в том числе и растворимых; часть этих и других типов центров быстро исчерпывается, и скорость принимает обычное значение (кривая 3). В случае процесса синтеза при повышенной температуре или

диффузионных ограничений из-за слоя уже образовавшегося полимера на активных центрах катализатора начинается его разложение, и скорость уменьшается после ее постоянного значения (кривая 4).

Принимается допущение: концентрация активных центров не зависит от числа молекул металлалкила и мономера, адсорбированных поверхностью катализатора, а полимер образуется при взаимодействии активных центров с мономером из объема реакционной смеси (простейшая модель). Тогда

$$r_p = k_p [\text{M}] [\text{C}]_0, \quad (2.118)$$

где $[\text{C}]_0$ – концентрация активных центров на поверхности катализатора. С учетом физических факторов

$$r_p = k_p Q_M Q_A S, \quad (2.119)$$

где Q_M , Q_A – доли поверхности катализатора, занятые адсорбированным мономером и металлалкилом соответственно; S – общая поверхность катализатора. Адсорбция описывается законом Ленгмюра – Хиншельвуда:

$$Q_M = \frac{K_M [\text{M}]}{1 + K_M [\text{M}] + K_A [\text{A}]}; \quad Q_A = \frac{K_A [\text{A}]}{1 + K_M [\text{M}] + K_A [\text{A}]}, \quad (2.120)$$

где K_A, K_M – константы адсорбционного равновесия.

Однако эксперименту больше удовлетворяет выражение

$$r_p = k_p Q_M [\text{C}]_0. \quad (2.121)$$

Среднечисловая степень полимеризации за время t рассчитывается:

$$(\bar{x}_n)_t = \frac{\int_0^t k_p Q_M [\text{C}]_0 dt}{[\text{C}]_0 + \int_0^t k_{\text{пер}}^M Q_M [\text{C}]_0 dt + \int_0^t k_{\text{пер}}^A Q_A [\text{C}]_0 dt}, \quad (2.122)$$

где $k_{\text{пер}}^M$, $k_{\text{пер}}^A$ – константы передачи цепи на мономер и металлалкил.

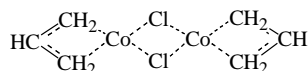
Например, при полимеризации этилена на системе $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{AlCl} + \text{TiCl}_3$ при 40°C концентрация активных центров составляет 10^{-2} моль/моль TiCl_3 , $k_p \approx 80$ л/(моль·с); $k_o \approx 0,3$ л/(моль·с); $k_{\text{пер}}^M \approx 1 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с); $k_{\text{пер}}^A \approx 3$ л/(моль·с).

Видно, что число растущих центров составляет лишь 0,1–1,0% от общего количества атомов переходного металла.

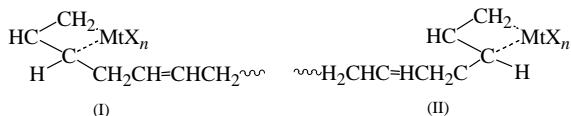
Обычно молекулярно-массовое распределение широкое: $M_w / M_n \approx 5-20$, так как, например, цепи, выросшие на центрах с Ti^{+4} , значительно короче сформированных на Ti^{+3} -центрах.

Ионно-координационная полимеризация под действием π -аллильных комплексов переходных металлов. Рассмотренные катализаторы имеют крайне нестабильную σ -связь «переходный металл – углерод».

В качестве катализаторов ионной полимеризации можно использовать и π -комплексы, в которых π -связь «металл – углерод» не очень прочная, например π -аллильные комплексы общей формулы $[(CH_2=CHCH_2)MtX]_2$ (где X – галоген, Mt = Ni, Co)

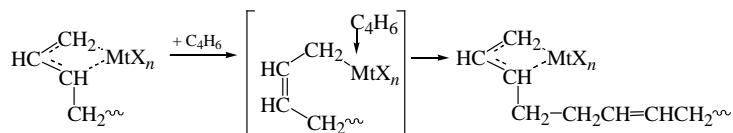


Эти комплексы получили большое распространение для полимеризации диенов, они по строению моделируют структуру активного центра растущей цепи (на примере бутадиена):



Син-конфигурация (I) приводит к формированию 1,4-*транс*-последовательности звеньев, а анти-конфигурация (II) – к 1,4-*цис*-чередованию звеньев.

Механизм полимеризации включает последовательные акты: координации мономера на комплексе, образования σ -связи и вхождения мономера в цепь с регенерацией π -аллильного комплекса:



Если координация диена с атомом металла происходит по обоим двойным связям, то формируется *цис*-конфигурация цепи, если по одной – *транс*-. Природа лиганда также сильно влияет на структуру полибутадиена (табл. 2.12).

Содержание звеньев в полибутадиене, %

Звенья	Лиганды		
	Cl	Br	I
1,4- <i>цис</i>	89	46	0
1,4- <i>транс</i>	7	53	97
1,2-звенья	4	1	3

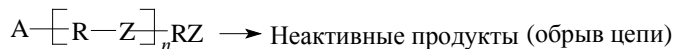
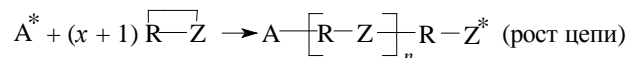
Ионно-координационная полимеризация полярных мономеров.

Полярные группы мономеров способны легко вступать во взаимодействие со связью «C – переходный металл» или с металлоорганическим соединением, разрушая их. Кроме того, они могут образовывать прочные комплексы с координационно-ненасыщенными производными переходных металлов, а это препятствует координации на них мономеров по связи C=C.

Полимеризация возможна, если устранить образование указанных прочных комплексов путем экранирования полярных групп или существенного понижения их донорской активности. Мономеры типа $CH_2=CH(CH_2)_nXSiMe_3$ или $CH_2=CH-(CH_2)_nNR_2[R-CH(CH_3)_2]$; X=O, H; $n = 2-9$ эффективно полимеризуются под действием титан-алюминиевых комплексов с образованием высокомолекулярных изотактических полимеров. Триметилсилильные ненасыщенные мономеры характеризуются пониженной электронодонорностью атомов O или N за счет сопряжения их электронов с вакантными d -орбиталями атома Si. Такое взаимодействие устраняет или существенно затрудняет комплексообразование с катализатором за счет полярных групп, и эти мономеры полимеризуются как обычные α -олефины (например, полимеризация метилакрилата, акрилонитрила по анионному механизму).

2.1.10. Ионная полимеризация гетероциклов, циклических эфиров и циклических ацеталей

Полимеризация с раскрытием цикла – важнейший метод синтеза высокомолекулярных соединений. Этот цепной процесс включает обычные элементарные реакции:



где R – органический радикал или замещенные атомы Si, P, B и др.; Z – концевая активная группа; A* – активный центр (анион или катион).

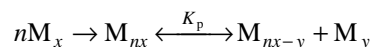
Однако эта полимеризация имеет ряд отличий от полимеризации ненасыщенных мономеров:

1) не меняется при синтезе число химических связей и не изменяется их электронная структура;

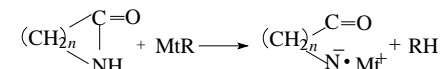
2) легко полимеризуются напряженные 3- и 4-членные гетероциклы, а также 7-, 8-членные циклы большего размера. Реакционная способность 5- и 6-членных циклолов зависит от природы цикла, инициатора, условий процесса. Так, 5-членный γ -бутиролактон $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{C}=\text{O}$ не полимеризуется, а 6-членный δ -валеролактон $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{C}=\text{O}$ легко образует сложный полиэфир.

Способность к полимеризации определяется изменением в этом процессе изобарно-изотермического потенциала G ($\Delta G < 0$). Это возможно при уменьшении энтальпии системы и увеличении энтропии. Но энтальпия не будет меняться, так как сохраняются одни и те же химические связи. В случае 3-, 4-членных циклов их энтальпия выше, чем аналогичного линейного полимера, поэтому они легко полимеризуются с выделением теплоты, соответствующей энергии напряжения цикла. Полимеризация напряженных 5- и 6-членных циклов зависит от изменения энтропии (ее возрастания);

3) деполимеризация линейного полимера, синтезированного на основе одного цикла, может привести к образованию других циклов (вплоть до макроциклов с числом атомов более 200). После полного превращения напряженного цикла в линейный полимер и при сохранении активных центров начинается деполимеризация с образованием термодинамически более выгодных ненапряженных циклов другого размера:



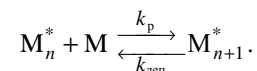
4) циклический мономер предварительно активируется на промежуточных стадиях, предшествующих разрыву цикла. Например, первичным актом взаимодействия с лактамом анионного инициатора – органического производного щелочного металла MtR – является металлирование по азоту:



Если реакция обрыва цепи не играет существенной роли, можно использовать кинетические уравнения для «живущих» цепей:

$$r_p = k_p[\text{M}][\text{M}^*]. \quad (2.123)$$

Для равновесных безобрывных процессов



Общая скорость определяется разностью между скоростями роста и деполимеризации:

$$r_p = -\frac{d\text{M}}{dt} = k_p[\text{M}][\text{M}^*] - k_{\text{деп}}[\text{M}^*]. \quad (2.124)$$

В условиях равновесия

$$k_{\text{деп}} = k_p[\text{M}]_p, \quad (2.125)$$

где $[\text{M}]_p$ – равновесная концентрация мономера.

Тогда для любого времени t до достижения равновесия

$$r_p = \frac{-d\text{M}}{dt} = k_p[\text{M}^*]([\text{M}]_t - [\text{M}]_p). \quad (2.126)$$

Интегрируя это уравнение от 0 до t и от $[\text{M}]_0$ до $[\text{M}]_t$, получаем

$$k_p[\text{M}^*]_t = \ln \left(\frac{[\text{M}]_0 - [\text{M}]_p}{[\text{M}]_t - [\text{M}]_p} \right). \quad (2.127)$$

Степень полимеризации для любого момента времени определяется так же, как для безобрывных анионных процессов:

$$(\bar{x}_n)_t = \frac{[M]_0 - [M]_t}{\alpha[C]_0}, \quad (2.128)$$

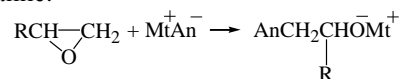
где α – эффект иницирования.

Химическая природа гетероцикла влияет на ионную полимеризацию, поэтому рассмотрим наиболее важные типы циклических мономеров.

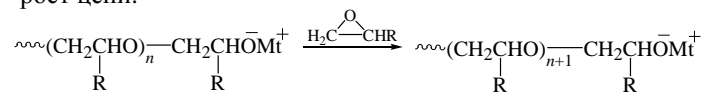
Циклические эфиры все полимеризуются по катионному механизму (по анионному лишь для 3-членных α -олефинов, где R – органический радикал или H).

Анионную полимеризацию α -окисей проводят с использованием в качестве инициаторов щелочей, алколюлятов и фенолятов щелочных металлов. Растущие цепи содержат в качестве активных центров концевые группы $\sim\text{CH}_2\text{O}^-\text{Mt}^+$:

– иницирование:

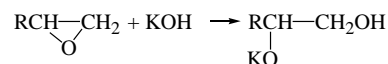


– рост цепи:



Процесс может идти безобрывно, т. е. по типу «живых» цепей.

В малополярных средах (углеводороды) активные центры ассоциированы, что проявляется в дробных порядках по инициатору. Натриевый инициатор независимо от его концентрации дает порядок по инициатору 0,25 (так как ассоциирован в тетрамерную форму). Цикл в мономере разрывается так, что образуются первичные OH-группы:



Часто для анионного иницирования полимеризации применяют алколюляты с добавкой свободного спирта R'OH с целью гомогенизации.

Скорость полимеризации эпоксидного соединения (ЭС) в этом случае равна:

$$r_p = -\frac{d[\text{ЭС}]}{dt} = k_p[\text{ЭС}][\text{R}'\text{OMt}], \quad (2.129)$$

а степень полимеризации в отсутствие реакции обрыва составляет:

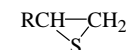
$$\bar{x}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[C]_0}. \quad (2.130)$$

Однако добавление спирта в реакционную смесь приводит к реакциям обмена, которые не влияют на скорость процесса, но уменьшают молекулярную массу полимера и расширяют молекулярно-массовое распределение:

$$\bar{x}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[C]_0 + [\text{R}'\text{OH}]}. \quad (2.131)$$

Молекулярная масса редко превышает 10 000.

Значительно более высокие молекулярные массы достигаются при анионной полимеризации серосодержащих трехчленных циклов – эписульфидов

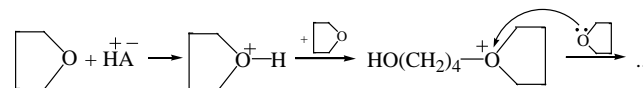


Так, полимеризация пропиленсульфида в неполярных углеводородах под действием BuLi с 10%-ной добавкой тетрагидрофурана протекает по уравнению

$$r = k[M]^2[C][\text{ТГФ}]^2 \quad (2.132)$$

с участием контактных ($\sim\text{S}^-\text{Li}^+$) и разделенных ($\sim\text{S}^-[\text{ТГФ}\cdot\text{Li}]^+$) ионных пар.

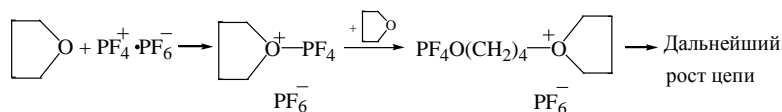
Катионная полимеризация циклических эфиров возможна для соединений с 3–8 атомами в цикле. Инициаторы – те же, что и для ненасыщенных мономеров, причем процесс протекает через стадию формирования третичного иона оксония, ответственного за рост цепи. Например, катионная полимеризация тетрагидрофурана



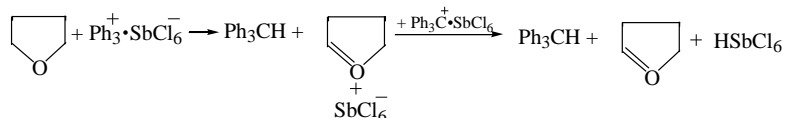
протекает только под действием сильных протонных кислот (у слабых кислот происходит обрыв цепи) или под действием кислот Льюиса, содержащих сокатализатор с подвижным атомом водорода (вода, спирты): $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$. Некоторые кислоты

Льюиса существуют в растворе в виде ионной пары, и в этом случае сокатализатор не нужен: $2PF_3 \leftrightarrow PF_4^+ + PF_6^-$.

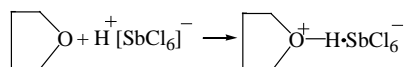
Полимеризация тетрагидрофурана идет по схеме



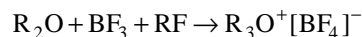
При использовании в качестве инициаторов катионов карбония или соли $Ph_3C^+ \cdot SbCl_6^-$ процесс протекает по оксониевому механизму:



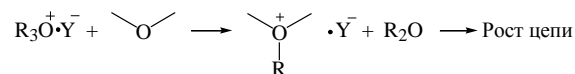
В результате истинный инициатор – комплексная кислота $HSbCl_6$:



Эффективными инициаторами катионной полимеризации простых циклических эфиров являются третичные соли оксония, образующиеся по схеме



Инициирование полимеризации происходит следующим образом:



Кинетические зависимости катионной полимеризации простых циклических эфиров описываются теми же зависимостями, что и катионная полимеризация алкенов.

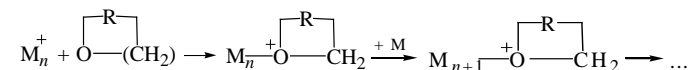
Для равновесных процессов при быстром иницировании

$$r_p = k_p [M^*] ([M]_t - [M]_p), \quad (2.133)$$

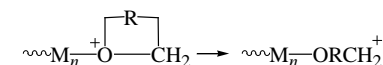
где $[M]_p$ – равновесная концентрация мономера, при медленном –

$$r = k_n [C]_0 ([M]_0 - [M]) + k_p ([C]_0 - [C]) ([M]_0 - [M]). \quad (2.134)$$

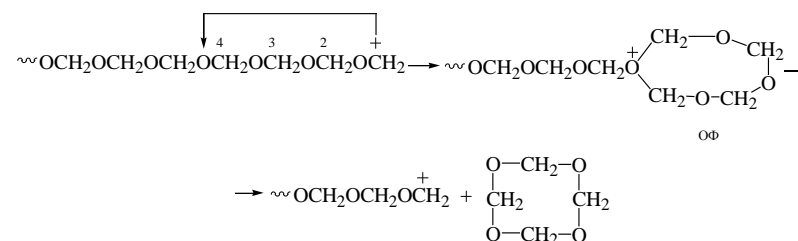
Циклические ацетали. При их полимеризации принципиальным является вопрос о природе активных центров. Сейчас предпочтение отдается схеме, предусматривающей сохранение активной оксониевой формы на всем протяжении процесса:



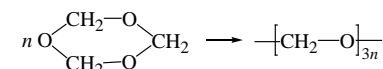
При этом возможно участие в процессе центров $\sim OCH_2^+$. Карбониевые ионы могут периодически возникать на стадии роста, проходящей через оксониевые центры:



Это превращение объясняет образование при полимеризации циклических эфиров и ацеталей циклов, по размеру отличающихся от исходного:

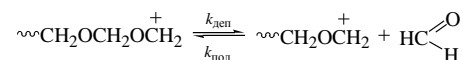


Активный оксониевый фрагмент (ОФ) является центром роста цепи при взаимодействии с новыми молекулами мономера по обычной схеме, но вследствие реакции с атомами кислорода собственной цепи возможно образование циклов разного размера (в том числе и исходного триоксана), а также более коротких линейных соединений. Так, катионная полимеризация триоксана по схеме



протекает с индукционным периодом, в течении которого образуется

формальдегид:



Только после достижения стационарной концентрации CH_2O наблюдается образование твердого нерастворимого в реакционной смеси полиоксиметилена.

Скорость полимеризации триоксана равна:

$$-\frac{d[\text{T}]}{dt} = k_p[\text{T}][\text{C}]_0 + k_n[\text{F}][\text{C}]_0 - k_{\text{деп}}[\text{C}]_0, \quad (2.135)$$

где $[\text{T}]$, $[\text{F}]$ – концентрации триоксана и формальдегида; $[\text{C}]_0$ – начальная концентрация катализатора; k_p – константа скорости роста при присоединении молекулы триоксана к активному концу; $k_n, k_{\text{деп}}$ – константы скорости полимеризации и деполимеризации формальдегида в этом процессе.

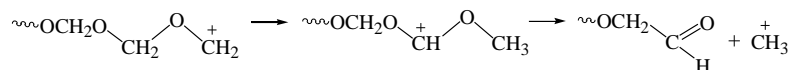
Интегрируя уравнение (2.135) от 0 до t , получим:

$$[\text{T}]_0 - [\text{T}]_t = k_p[\text{C}]_0[\text{T}]_t - \frac{k_{\text{деп}}}{k_n}. \quad (2.136)$$

Индукционный период равен:

$$\tau = \frac{k_{\text{деп}}}{k_n k_p [\text{T}][\text{C}]_0} \quad (2.137)$$

и может быть полностью исключен введением в систему формальдегида в количестве, соответствующем равновесному содержанию (0,06 моль/л при 30°C). Обрыв цепи осуществляется теми же способами, что и в случае простых циклических эфиров, а также передачей цепи путем внутримолекулярного переноса гидрид-иона:

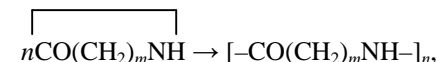


С повышением температуры доля реакций обрыва возрастает, молекулярная масса понижается. Энергия активации процесса полимеризации циклических эфиров и ацеталей – 20,8–62,4 кДж/моль. Энтальпия полимеризации связана с напряженностью цикла, причем в случае 3- и 4-членных циклов

ΔH сравнима с тепловым эффектом процесса полимеризации алкенов (для окиси этилена $\Delta H = 94,0$ кДж/моль, а для тетрагидрофурана – 22 кДж/моль).

2.1.11. Ионная полимеризация лактамов, сложных циклических эфиров и циклических силоксанов

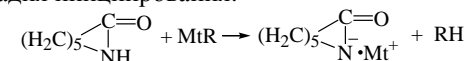
Полимеризация циклических амидов, в частности лактамов, может быть осуществлена по катионному и анионному механизмам (число атомов в цикле – 4–13 по обоим механизмам).



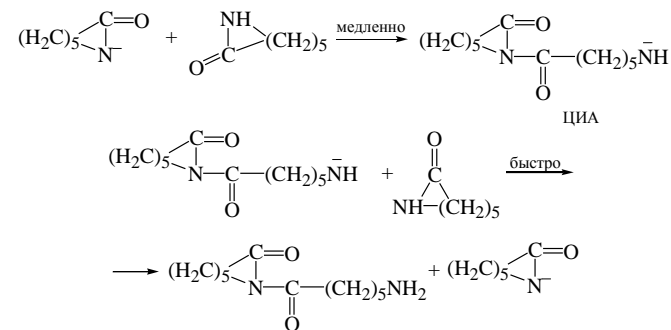
где $m = 2$ (β -пропиолактam); $m = 3$ (γ -бутиролактam); $m = 4$ (δ -валеролактam); $m = 5$ (ϵ -капролактam); $m = 6$ (энантолактam) и др. Полимеризация наиболее распространенных лактамов протекает с выделением теплоты (ϵ -капролактam – 12,5 кДж/моль; энантолактam – 23,7 кДж/моль).

Анионная полимеризация капролактама протекает под действием сильных оснований (щелочные металлы, их гидриды и амиды, металлоорганические соединения).

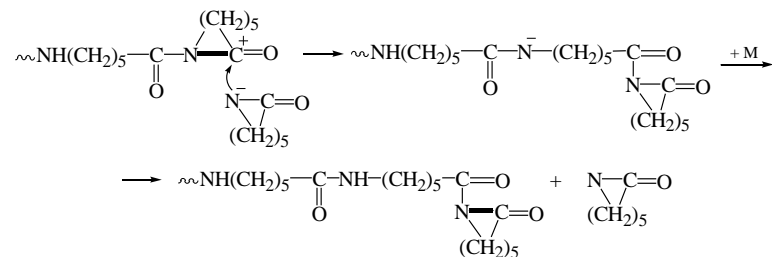
Первая стадия иницирования:



Вторая стадия иницирования включает взаимодействие аниона – лактама с новой молекулой мономера с разрывом цикла (здесь и ниже катион опущен):

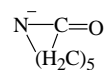


Рост цепи происходит следующим образом:

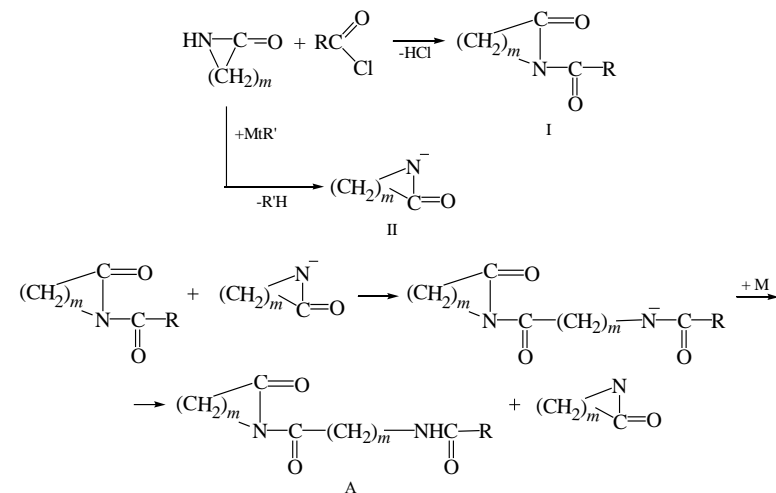


Процесс имеет две особенности:

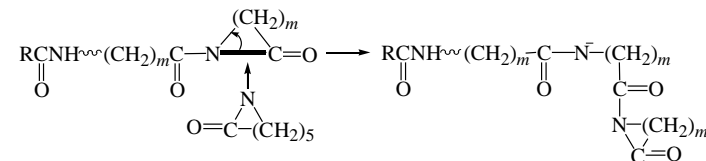
б) к растущей цепи присоединяется не сам мономер, а анион



Большие индукционные периоды удастся исключить, применяя иницирующие системы, содержащие сильное основание и предварительно синтезированный N-ациллактам с активированным амидным циклом, например:

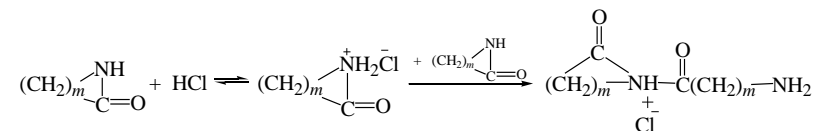


Рост цепи с участием А и его более длинных аналогов идет по схеме

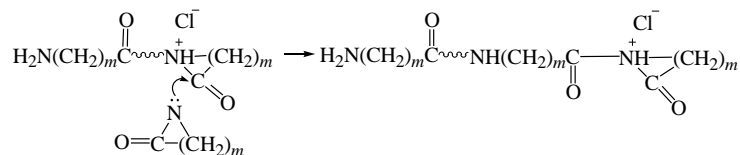


Катионная полимеризация лактамов протекает под действием протонных кислот (H_3PO_4 , HCl , HBr , карбоновые кислоты), а также аминов:

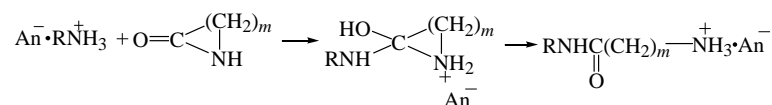
– инициирование:



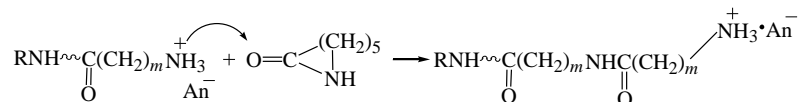
– рост цепи:



Эта схема похожа на схему анионной полимеризации: активной частицей является лактамный цикл, карбонильный атом С которого подвергается нуклеофильной атаке (мономером или активированным мономером), и в обоих случаях концевой цикл активируют, делая его частью амидной системы. Кислоты Льюиса (SnCl_4) также инициируют полимеризацию лактамов. При инициировании процесса аминами (анилин, бензиламин) образуется аммонийная соль $\text{RNH}_3^+\text{N}^-(\text{CH}_2)_m\text{C}=\text{O}$, медленное образование которой определяет индукционный период. Далее формируется активный центр:



Рост цепи происходит путем присоединения молекулы мономера к аммонийному активному центру:

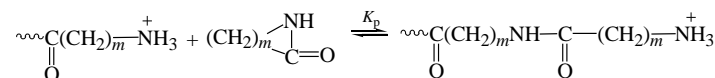


Видно, что и на стадии роста происходит перенос двух атомов водорода от аммонийной соли к атому азота лактама с одновременным раскрытием его цикла в соответствии с предыдущей схемой, $r = k_p[\text{M}][\text{RN}^+\text{H}_3\text{An}^-]^{0.5}$

Гидролитическая полимеризация лактамов осуществляется под действием воды; процесс начинается с гидролиза лактама в аминокислоту, которая превращается в инициирующую полимеризацию цвиттер-ион (ЦИ):



Стадия роста – реакция обратимая:



причем константа равновесия равна:

$$K_p = -[\text{NHCO}] - / [\text{M}], \quad (2.138)$$

где $[\text{NHCO}]$ – концентрация амидных связей в линейном полимере.

Реакция экзотермическая ($\Delta H = -40$ кДж/моль), поэтому с повышением температуры K_p уменьшается, доля лактама в равновесной смеси увеличивается (с 1,8% при 220°C до 8,9% при 300°C).

Индукционный период уменьшается с увеличением количества H_2O . Полностью исключить индукционный период можно введением карбоновой кислоты. Кривые $r-t$ – с максимумом: вначале скорость полимеризации с повышением концентрации активных центров $[\text{M}^*]$ растет, затем достигает постоянного значения и потом уменьшается в результате снижения концентрации мономера.

Скорость гидролитической полимеризации выражают уравнением для равновесных процессов: $r_p = K_p[\text{M}^*]([\text{M}]_t - [\text{M}]_p)$.

Степень полимеризации находят по уравнению $x_n = ([\text{M}]_0 - [\text{M}]_p) / ([\text{C}]_0 - [\text{C}]_p)$, где индексы «0» и «p» соответствуют начальной и равновесной концентрации мономера и активатора (воды).

Число полимерных цепей N в системе равно:

$$N = K_n[\text{C}]_p[\text{M}]_p / (1 - K_p[\text{M}]_p)^2, \quad (2.139)$$

а общая концентрация амидных связей в полимерных цепях составляет:


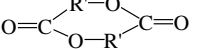
$$-[\text{NHCO}] = K_n[\text{C}]_p[\text{M}]_p / (1 - K_p[\text{M}]_p). \quad (2.140)$$

Так как $\bar{x}_n N = -[\text{NHCO}]$, то

$$\bar{x}_n = 1 / (1 - K_p[\text{M}]_p). \quad (2.141)$$

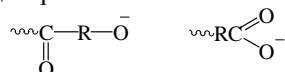
Пяти- и шестичленные лактамы с трудом полимеризуются водой, более активны в условиях анионной полимеризации в присутствии ацилирующих агентов. Анионная полимеризация более быстрая, менее селективная, чем полимеризация в присутствии кислот или воды. Если анионная полимеризация протекает при невысоких температурах, то гидролитическая приблизительно при 250°C.

Ионная полимеризация сложных циклических эфиров –

лактонов  и лактидов  ($\text{R}'=\text{CH}_2$) протекает и

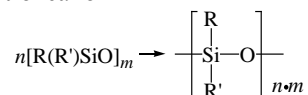
по анионному, и по катионному механизмам. Реакционная способность этих мономеров в зависимости от строения и размера цикла примерно такая же, как и у лактамов (исключение: 5-членный γ -бутиролактон не полимеризуется).

Катионная полимеризация лактонов возможна с участием как ионов оксония $\sim\text{O}^+\text{C}=\text{O}$, так и ионов карбония $\sim\text{ORC}^+$. Для анионной полимеризации полагают возможный рост цепи также на двух типах активных центров:



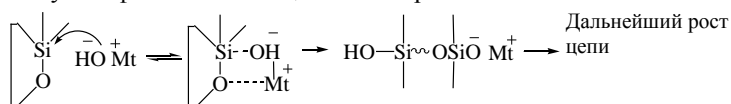
Преобладание какого-то инициирующего аниона обусловлено размером цикла, особенностями инициирующей системы, условиями процесса.

Полимеризация циклических силоксанов – основной метод синтеза полиорганосилоксанов

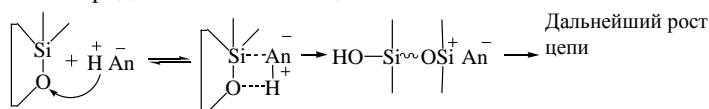


где $m = 3-10$, $\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$.

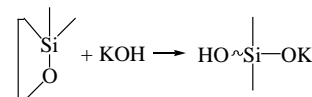
Наличие в исходных силоксановых циклах полярной связи Si^+-O^- обуславливает возможность ее атаки как нуклеофильными, так и электрофильными частицами. Инициаторы: KOH , NaOH , четвертичные аммониевые основания. При взаимодействии с нуклеофилами образование активного центра проходит по схеме с атакой нуклеофильной частицей атома кремния:



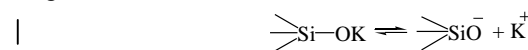
В случае кислотного катализа происходит электрофильная атака атома кислорода силоксанового цикла:



При инициировании щелочью образуется силанолат:



который слабо ионизован:



Константа равновесия этой реакции:

$$K_p = \left[\begin{array}{c} \text{SiO}^- \\ | \\ \text{O} \end{array} \right] [\text{K}^+] / \left[\begin{array}{c} \text{Si}-\text{OK} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right], \quad (2.142)$$

так как $\left[\begin{array}{c} \text{SiO}^- \\ | \\ \text{O} \end{array} \right] = [\text{K}^+]$, то

$$\left[\begin{array}{c} \text{SiO}^- \\ | \\ \text{O} \end{array} \right] = K_p^{0.5} \left[\begin{array}{c} \text{Si}-\text{OK} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right]^{0.5}. \quad (2.143)$$

Скорость расходования циклов под действием силанолата:

$$-d[\text{M}] / dt = r = k \left[\begin{array}{c} \text{SiO}^- \\ | \\ \text{O} \end{array} \right] [\text{M}] \quad (2.144)$$

или

$$r = k K_p^{0.5} \left[\begin{array}{c} \text{Si}-\text{OK} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right]^{0.5} [\text{M}]. \quad (2.145)$$

Обозначим $k K_p = k_{\text{п}}$ и получим $r = k_{\text{п}} \left[\begin{array}{c} \text{Si}-\text{OK} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right]^{0.5} [\text{M}]$, т. е. порядок реакции по мономеру – 1, по инициатору – 0,5.

Так как концентрация инициатора и образовавшихся из него центров постоянна, то скорость расходования циклов можно описать уравнением

$$r = k_{\text{цп}} [\text{M}], \quad (2.146)$$

где $k_{\text{цп}} = k_{\text{п}} \left[\begin{array}{c} \text{Si}-\text{OK} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right]^{0.5}$ – константа циклической полимеризации. Это уравнение справедливо для начала процесса, когда равновесие не наступило.

В общем виде с учетом обратной реакции образования циклов из полимера

$$-d[\text{I}_m] / dt = r = k_{\text{цп}} [\text{I}_m] - k_{\text{деп}} [\text{П}], \quad (2.147)$$

где $[\text{П}]$ – концентрация полимера; $k_{\text{деп}}$ – константа деполимеризации.

Окончательно, для любого момента времени до достижения равновесия

$$\ln([I_m]_0 - [I_m]_p) / ([I_m]_t - [I_m]_p) = k_{\text{цп}} t; \quad (2.148)$$

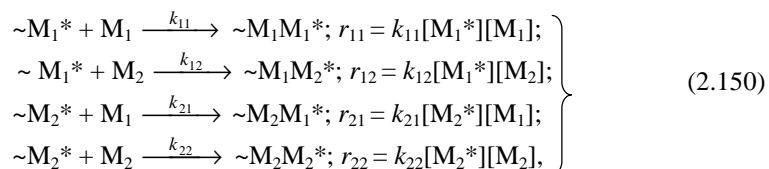
$$\bar{x}_n = ([D]_0 - [D]_p) / [C]_0, \quad (2.149)$$

где $[D]$ – концентрация силоксановых звеньев в полимере.

2.1.12. Цепная сополимеризация

При полимеризации (радикальной или ионной) смеси двух или более мономеров образуются сополимеры, макромолекулы которых содержат соединенные в различной последовательности сополимерные звенья на основе каждого из исходных мономеров, причем характер расположения звеньев в цепи зависит от природы иницирующего центра, реакционной способности и соотношения мономеров. Общая схема процесса сополимеризации: $nM_1 + mM_2 \rightarrow \sim M_1M_2M_2M_1M_1M_2M_1M_2M_2M_2M_1\sim$. Введение в состав цепи гомополимера звеньев второго мономера (сополимера) – эффективный метод воздействия на свойства образующегося высокомолекулярного соединения.

Независимо от характера иницирования рост цепи происходит так:



где $\sim M_1^*$, $\sim M_2^*$ – растущая цепь с активным центром, образованным соответственно из мономера M_1 или M_2 .

Скорости расходования мономеров M_1 и M_2 в ходе сополимеризации определяются по уравнениям

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]; \quad (2.151)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]. \quad (2.152)$$

Разделив уравнение (2.151) на (2.152), получим отношение скоростей вступления обоих мономеров в сополимер, или выражение для состава сополимера:

$$-\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]}. \quad (2.153)$$

Для исключения из последнего уравнения неизвестных концентраций активных центров предполагают, что в стационарных условиях они постоянны, т.е. что скорости расходования и регенерации M_1^* и M_2^* одинаковы:

$$k_{12}[M_1^*][M_2] = k_{21}[M_2^*][M_1]. \quad (2.154)$$

Разделив правую часть в числителе и знаменателе уравнения (2.153) на правую или левую часть уравнения (1.154) и введя обозначения $k_{11}/k_{12} = r_1$ и $k_{22}/k_{21} = r_2$, получим:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}} \quad (2.155)$$

и после преобразований:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]} \quad (2.156)$$

где $d[M_1]$, $d[M_2]$ – количества мономеров, израсходованные на образование сополимера. Следовательно отношение $d[M_1] / d[M_2]$ отвечает содержанию в сополимере звеньев на основе мономеров M_1 , M_2 .

Обычно содержание звеньев каждого из них в сополимере обозначают m_1 и m_2 и при небольших степенях превращения, когда изменением концентрации мономеров можно пренебречь, принимают

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2}. \quad (2.157)$$

Тогда уравнение (2.156) преобразуется к виду

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]}. \quad (2.158)$$

Это уравнение состава сополимера, которое выражено через концентрации обоих мономеров в смеси и константы относительной активности мономеров (константы сополимеризации $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$). Чаще всего содержание мономеров M_1 и M_2 в исходной смеси и в сополимере выражают через молярные доли и обозначают

соответственно f_1, f_2 и F_1, F_2 , например $f_1 = [M_1] / ([M_1] + [M_2])$, а $F_1 = m_1 / (m_1 + m_2)$.

Дифференциальное уравнение (2.156) справедливо при всех степенях превращения, пока в реакционной смеси присутствуют оба мономера. Интегрирование его приводит к выражению

$$r_2 = \frac{\lg \frac{[M_1^0]}{[M_2]} - \frac{1}{p} \lg \frac{1-pF}{1-pF_0}}{\lg \frac{[M_1^0]}{[M_1]} + \lg \frac{1-pF}{1-pF_0}}, \quad (2.159)$$

в котором

$$p = \frac{1-r_1}{1-r_2}; \quad F = \frac{[M_1]}{[M_2]}; \quad F_0 = \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]},$$

где $[M_1^0]$ и $[M_2^0]$ – начальные концентрации мономеров; $[M_1]$ и $[M_2]$ – их концентрации в момент прекращения сополимеризации.

Определение констант сополимеризации (r_1, r_2) проводят методом пересекающихся прямых. При малых степенях конверсии (до 10%) используют уравнение (2.158), решив его относительно r_2 :

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{m_1}{m_2} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right]. \quad (2.160)$$

Подставляя в это уравнение экспериментальные величины $[M_1]$, $[M_2]$, m_1 и m_2 и задаваясь произвольными значениями r_1 , строят прямую в координатах r_2 – r_1 :

Проводят не менее трех опытов при разных исходных соотношениях мономеров и для каждого строят прямую r_1 – r_2 . Из-за погрешностей эксперимента эти прямые пересекаются не в одной точке, а образуют многоугольник, центр которого соответствует истинным значениям констант r_1 и r_2 (рис. 2.15, а). Этим методом, используя уравнение (2.159), можно определить r_1 и r_2 при любых степенях превращения.

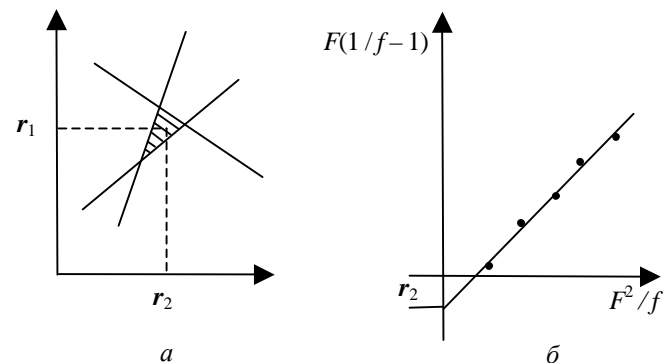


Рис. 2.15. Определение r_1 и r_2 методом пересекающихся прямых (а) и методом Файнемана – Росса (б)

Зная начальные и текущие концентрации мономеров и задаваясь произвольными значениями p , по (2.159) рассчитывают r_2 ; r_1 определяют из соотношения

$$p = \frac{1-r_1}{1-r_2}.$$

Если уравнение (2.158) записать в виде $\frac{m_1}{m_2} \frac{[M_2]}{[M_1]} = \frac{[M_2] + r_1 [M_1]}{[M_1] + r_2 [M_2]}$, а

затем правую часть (числитель и знаменатель) разделить на $[M_1]$, получим

$$\frac{m_1}{m_2} \frac{[M_2]}{[M_1]} = \frac{\frac{[M_2]}{[M_1]} + r_1}{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}}; \text{ обозначив } m_1 / m_2 = f \text{ и } [M_1] / [M_2] = F, \text{ получим}$$

$$\frac{f}{F} = \frac{\frac{1}{F} + r_1}{1 + r_2 \frac{1}{F}}, \text{ или}$$

$$F \left(\frac{1}{f} - 1 \right) = -r_2 + \frac{F^2}{f} r_1. \quad (2.161)$$

Если результаты каждого опыта отложить на графике (рис. 2.15, б), то тангенс угла наклона полученной прямой равен r_1 , а отсекаемый на оси ординат отрезок соответствует r_2 с обратным знаком.

Уравнения (2.156), (2.158) применимы как для радикальной, так и для ионной сополимеризации, хотя в зависимости от вида инициирования константы сополимеризации для каждой пары мономеров будут сильно отличаться. Например, при катионной сополимеризации сополимер стирола с метилметакрилатом обогащен стиролом (кривая 1 на рис. 2.16), при анионной – метилметакрилатом (кривая 3), а при радикальной состав близок к составу исходной смеси мономеров (кривая 2).

В пределах одного вида инициирования (радикального, катионного или анионного) состав, константы сополимеризации, а следовательно, и состав сополимера не зависят от $k_{и}$ и $k_{о}$, ингибиторов и передатчиков цепи, а также от степени полимеризации (при высоких ее значениях).



Рис. 2.16. Зависимость состава сополимеров стирола (M_1) от метилметакрилата (M_2) при катионной (1), радикальной (2) и анионной (3) сополимеризации под действием $SnCl_4$ (1), перекиси бензоила (2) и $NaNH_3$ (3)

Состав сополимера при радикальном процессе не зависит от вида инициирования: термического, фотохимического, ионизационного или с помощью окислительно-восстановительных систем.

В зависимости от величины констант сополимеризации r_1 и r_2 различают три основных типа сополимеризации: идеальную, чередующуюся и блочную.

Идеальная сополимеризация возможна в случае одинаковой способности активных центров $\sim M_1^*$ и $\sim M_2^*$ присоединять оба мономера M_1 , M_2 , что соответствует

$$K_{22} / K_{21} = K_{12} / K_{11}$$

или

$$r_2 = \frac{1}{r_1} \text{ и } r_2 r_1 = 1. \quad (2.162)$$

Из (2.156) и (2.162) для состава сополимера, образованного при идеальном процессе, имеем:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 [M_1]}{[M_2]}, \quad (2.163)$$

или при переходе к молярным долям мономеров в исходной смеси ($[M_1]$, $[M_2]$) и в сополимере:

$$m_1 = \frac{r_1 [M_1]}{r_1 [M_1] + [M_2]}. \quad (2.164)$$

Идеальная сополимеризация более характерна для ионных процессов. Условие $r_1 r_2 = 1$ может достигаться при различных значениях r_1 и r_2 . При $r_1 = r_2 = 1$ мономеры одинаково активны по отношению к $\sim M_1^*$ и $\sim M_2^*$, и поэтому состав сополимера точно соответствует составу исходной смеси (прямая 1 на рис. 2.17). При этом распределение звеньев каждого из них носит статистический характер. Если константы сополимеризации различны ($r_1 > 1$, $r_2 < 1$ или наоборот), то один из мономеров более активен по отношению к обоим типам растущих цепей. Сополимер содержит больше звеньев более активного мономера, расположенных также статистически. При $r_1 > 1$ (кривая 3) сополимер обогащен звеньями мономера M_1 , при $r_1 < 1$ (кривая 2) – звеньями M_2 .

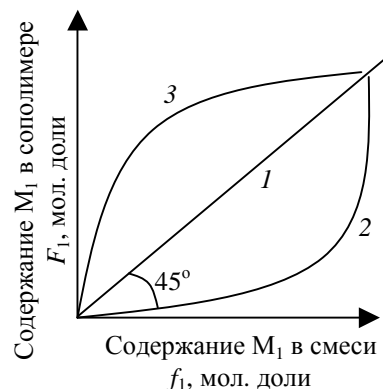


Рис. 2.17. Зависимость «мгновенного» состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при идеальной сополимеризации ($r_1 r_2 = 1$): 1 – $r_1 = 1$; 2 – $r_1 = 0,1$; 3 – $r_1 = 10$

Чередующаяся сополимеризация приводит к образованию сополимеров, звенья мономеров в цепях которых, строго чередуются; возможна при $r_1 = r_2 = 0$. В этом случае $\sim M_1^*$ присоединяет только M_2 , а $\sim M_2^*$ – только M_1 . Уравнение состава имеет простой вид:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1. \quad (2.165)$$

На практике большинство сополимеризующихся систем занимают промежуточные положения между предельными случаями: идеальной и чередующейся сополимеризацией. При уменьшении $r_1 r_2$ от 1 до 0 возрастает тенденция к чередованию звеньев, причем тем больше, чем меньше значения r_1 и r_2 . Если r_1 и r_2 меньше 1, то кривые состава пересекают прямую, соответствующую $[M_1] = m_1$ (рис. 2.18). В точках пересечения составы смеси мономеров и сополимеров одинаковы – это соответствует *azeotropic* сополимеризации.

Математически условию азеотропности соответствует выражение

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}. \quad (2.166)$$

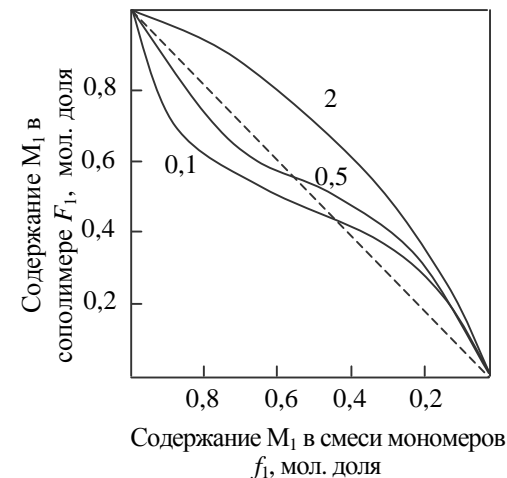


Рис. 2.18. Зависимость «мгновенного» состава сополимера от состава исходной смеси мономеров для $r_2 = 0,5$ и указанных на кривых значений r_1

Когда $r_1 \gg 1$ и $r_2 \ll 1$, растущие частицы обоих типов $\sim M_1^*$ и $\sim M_2^*$ преимущественно присоединяют мономер M_1 , как более активный, а после его исчерпания – M_2 . В результате может быть получена смесь двух гомополимеров.

Блочная сополимеризация возможна при $r_1 > 1$, $r_2 > 1$, когда образующиеся макромолекулы содержат более или менее длинные последовательности звеньев каждого мономера. Она встречается редко, в некоторых вариантах сополимеризации по ионно-координационному механизму. Предельный случай, когда $r_1 \gg 1$ и $r_2 \gg 1$, т. е. когда одновременно и независимо протекает гомополимеризация каждого из мономеров, еще более редкий.

Изменение состава сополимера с конверсией. Различные формы уравнений

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]} \quad (2.167)$$

или

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]} \quad (2.168)$$

соответствуют «мгновенному» составу сополимера, образованного из смеси исходных мономеров при малых степенях превращения (менее 5%). Во всех случаях сополимеризации (кроме азеотропной) состав сополимера отличается от состава исходной смеси мономеров, так как один из мономеров реагирует быстрее и в большем количестве входит в состав сополимера. Поэтому с увеличением степени превращения в смеси мономеров накапливается менее реакционноспособный и содержание звеньев последнего во фракциях, образовавшихся на завершающих стадиях сополимеризации, будет значительно выше: возникает неоднородность по составу макромолекул, сформировавшихся на разных этапах процесса. Для того чтобы определить «мгновенный» состав сополимера в любой момент времени, нужно пользоваться интегральной формулой уравнения (2.167). Но наиболее часто для этого применяют методику Скейста, в основу которой положены следующие предположения. Если бинарная система состоит из общего количества M молей обоих мономеров и образующийся сополимер содержит больше остатков мономера M_1 , то после сополимеризации dM молей мономеров сополимер будет содержать $F_1 dM$ молей звеньев мономера M_1 , а в исходной смеси количество молей этого мономера будет равно $(M - dM)(f_1 - df_1)$, где f_1 и F_1 – молярные доли M_1 в исходной смеси и в сополимере. Из материального баланса по мономеру M_1 следует:

$$M_1 f_1 - (M - dM)(f_1 - df_1) = F_1 dM_1. \quad (2.169)$$

После преобразований и исключения члена $df_1 dM$, как малой величины, имеем в интегральной форме:

$$\int_{M_0}^M \frac{dM}{M} = \ln \frac{M}{M_0} = \int_{(f_1)_0}^{f_1} \frac{df_1}{F_2 - f_1}, \quad (2.170)$$

в которой M_0 и $(f_1)_0$ – исходные значения M и f_1 . Это уравнение можно преобразовать в более простое:

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \left[\frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma. \quad (2.171)$$

Оно связывает глубину превращения $1 - \frac{M}{M_0}$ с изменением

состава мономерной смеси. В последнем уравнении индекс «0» относится к исходным количествам сомономеров, а другие символы имеют следующие значения:

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}; \quad \beta = \frac{r_1}{1 - r_1}; \quad \gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)}; \quad \delta = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}.$$

С использованием уравнения (2.171) и известных значений r_1 и r_2 можно рассчитать состав сополимера и смеси мономеров в ходе процесса (вычисления лучше проводить на компьютере). Взаимосвязь между составом исходной смеси мономеров, составом сополимера и конверсией иллюстрирует рис. 2.19.

При низких степенях превращения сополимер обогащен звеньями чуть более активного метилметакрилата. Однако с повышением степени превращения состав фракций сополимера все более приближается к составу начальной смеси мономеров. Средний состав всего сополимера (пунктирная линия) содержит стирола меньше, чем сополимер «мгновенного» состава.

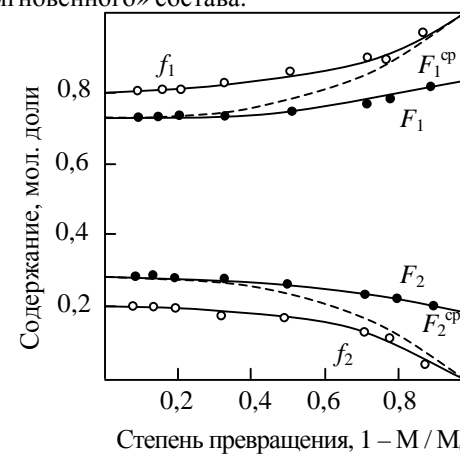


Рис. 2.19. Зависимость от конверсии «мгновенного» состава смеси мономеров и сополимера для радикальной сополимеризации стирола (M_1) и метилметакрилата (M_2) при $(f_1)_0 = 0,80$ и $(f_2)_0 = 0,20$ ($r_1 = 0,53$, $r_2 = 0,56$). Пунктиром показано изменение с конверсией среднего состава сополимера

Для практических целей необходимы сополимеры с возможно более узким распределением по составу. Это достигают двумя способами: прекращением процесса при достижении определенной конверсии или путем постепенного дозирования в реакционную смесь более активного мономера.

Терполимеризация – сополимеризация трех мономеров – также находит большое применение, например при производстве тройных сополимеров акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС-пластики), мировое производство которых составляет миллионы тонн в год. Количественная обработка данных для тройной сополимеризации более сложна, так как включает рассмотрение девяти реакций роста и шести констант сополимеризации r_{12} , r_{13} , r_{21} , r_{23} , r_{31} , r_{32} . Для определения состава терполимера после введения некоторых допущений (например, $r_{12} = r_{21}$, $r_{23} = r_{32}$ и $r_{31} = r_{13}$) было получено:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{[M_1]}{r_{21}} \left(\frac{[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_{13}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right)}{\frac{[M_2]}{r_{12}} \left(\frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right)} \quad (2.172)$$

и

$$\frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{\frac{[M_1]}{r_{31}} \left(\frac{[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_{13}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right)}{\frac{[M_3]}{r_{13}} \left(\frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}} \right)} \quad (2.173)$$

Эти уравнения используют для предсказания состава терполимера на основании констант сополимеризации в бинарных системах $\frac{M_1}{M_2}$, $\frac{M_1}{M_3}$, $\frac{M_2}{M_3}$.

2.1.13. Радикальная сополимеризация

Константы сополимеризации не зависят от особенностей стадий инициирования и обрыва, полярности среды. Влияние температуры мало, так как относительно малы энергии активации реакций роста. Повышение давления при радикальной сополимеризации уменьшает селективность процесса и сдвигает его в сторону идеальной сополимеризации ($r_1/r_2 \rightarrow 0$).

Константы радикальной сополимеризации пар мономеров имеют значения от 0,01 до 50, например r_1 для стирола (M_1) с бутадиеном составляет 0,58, а с винилацетатом – 55. Активность мономера по отношению к радикалу зависит как от активности самого мономера, так и от активности образующегося из него радикала. Относительную активность мономеров по отношению к различным радикалам характеризуют величиной $1/r$. Например, активность к ПВА-радикалу (или макрорадикалу, оканчивающемуся звеном винилацетата) уменьшается в ряду мономеров: стрирол ($1/r = 100$) > метилметакрилат ($1/r = 67$) > винилхлорид ($1/r = 4,4$).

Ряд активности полимерных радикалов получают, умножив $1/r$ на константу скорости роста цепи при гомополимеризации данного мономера ($k_{11} = k_p$), при этом получают величины k_{12} для различных комбинаций «радикал – мономер», характеризующие активность радикала мономера M_1 (макромолекула, оканчивающаяся звеном M_1) к мономеру M_2 . Например, k_{12} полимерных радикалов бутадиена, стирола, акрилонитрила, винилхлорида с мономером – бутадиеном имеет значения: 0,10; 0,246; 98; 357 соответственно.

Существуют три основных фактора, влияющих на скорость взаимодействия «полимерный радикал – мономер»: сопряжение в мономере (резонансный эффект), стерические затруднения, полярность.

Влияние сопряжения. Заместители, как правило, увеличивают активность мономера по отношению к радикалу. По воздействию на активность мономера заместители расположены в ряду: $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ > $-\text{CN}$, $-\text{COR}$ > $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$ > $-\text{Cl}$ > $-\text{OCOR}$, $-\text{R}$ > $-\text{OR}$, $-\text{H}$. Этот ряд соответствует повышению резонансной стабилизации радикала, образующегося из данного мономера, при сопряжении с данным заместителем.

Эффективность различных заместителей в повышении активности мономера изменяется в 50–200 раз в зависимости от активности радикала: чем менее активен атакующий радикал, тем больше разница в активности различных мономеров. Следовательно, порядок расположения заместителей по увеличению активности радикалов является обратным приведенному порядку для активности мономеров: заместитель, повышающий активность мономера, одновременно стабилизирует образовавшийся из этого мономера радикал и понижает его активность. Так, радикал винилацетата приблизительно в 100–1000 раз более активен,

чем радикал стирола по отношению к данному мономеру (k_{12} стирола и винилацетата с метил-метакрилатом (M_2) равны 0,28 и 154 соответственно). В то же время стирол как мономер только в 50–100 раз активнее винилацетата по отношению к данному радикалу ($1/r$ по отношению к полярным радикалам на основе винилхлорида стирола – 50, а винилацетата – 0,60). Эти два противоположных эффекта почти полностью компенсируют друг друга, так как константа скорости гомополимеризации винилацетата только в 21 раз больше, чем k_p стирола. Следовательно, сополимеризация будет лучше протекать между мономерами, не имеющими стабилизирующих заместителей, или между мономерами, у которых такие заместители есть. Соплимеризация мономера со стабилизирующим заместителем (стирол) и мономера, не имеющего такового (винилацетат), приводит к тому, что реакция мало-активного радикала (стирольного) с малоактивным мономером (винилацетатом) будет протекать с невысокой скоростью (значение k_{12} мало).

Стерические затруднения легко прослеживаются при сополимеризации ди-, три- и тетразамещенных этиленов (табл. 2.13).

Таблица 2.13

Константы скорости реакции полимерных радикалов с различными мономерами при 60°C

Радикал	M_2			
	Винилхлорид	1,2-Дихлорэтилен	Трихлорэтилен	Тетрахлорэтилен
Винилацетат	10 100	2 300	3 450	460
Стирол	9	4	7	0,7

Известно, что 1,2-замещенные этилена не способны к радикальной гомополимеризации вследствие стерических затруднений, вызванных наличием β -заместителей у атакующих радикалов и мономера. Однако сополимеризация возможна в связи с отсутствием β -заместителей у атакующих радикалов (стирола или винилацетата в ранее приведенном примере). Если оба заместителя находятся у одного атома (винилхлорид), то активность мономера становится выше, чем монозамещенного мономера, из-за сопряжения сразу с двумя заместителями.

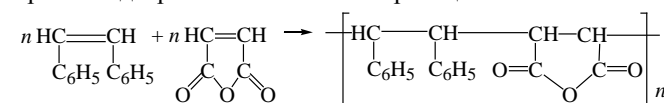
Тетрахлорэтилен менее активен, чем трихлорэтилен, что аналогично различию в активностях винилхлорида и 1,2-дихлорэтилена.

Исключением из этой закономерности для полизамещенных этиленов являются фторпроизводные: вследствие малых размеров

атома F тетрафторэтилен более активен, чем винилфторид и винилиденфторид.

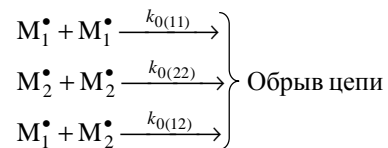
Полярный эффект при сополимеризации проявляется в специфическом взаимодействии радикала и мономера, обусловленном донорно-акцепторными свойствами реагентов. В некоторых парах мономеров наблюдается повышенная активность, что проявляется обычно в чередовании сомономеров в цепи ($r_1 r_2 \rightarrow 0$). Например, акрилонитрил вступает в идеальную сополимеризацию с метилвинилкетонам ($r_1 r_2 = 1,1$) и образует регулярно чередующиеся сополимеры с бутадиеном ($r_1 r_2 = 0,006$). Тенденция к чередованию в сополимеризации возрастает при увеличении полярности сомономеров, оцениваемой в схеме Алфрея – Прайса (см. с. 105) по величине параметра e .

Наиболее ярким проявлением влияния полярности является легкая сополимеризация малеинового ангидрида (электроноакцептор) и стирбена (электронодонор), сополимеризация протекает, хотя оба мономера не подвергаются гомополимеризации:



Увеличение активности в случае радикальной сополимеризации таких мономеров объясняется тем, что взаимодействие электроноакцепторного радикала с электронодонорным мономером (или наоборот) приводит к снижению энергии активации реакции «радикал – мономер». Предполагается, что образование строго чередующихся сополимеров при сополимеризации мономеров с резко различающейся полярностью обусловлено тем, что в полимеризации участвует комплекс на основе равномолярных количеств исходных мономеров.

Скорость радикальной сополимеризации. В отличие от состава полимера, общая скорость сополимеризации зависит как от стадий инициирования и обрыва цепи, так и от скорости стадии роста. Если реакции обрыва цепи определяются только химическими факторами (реакционной способностью и концентрацией радикалов), то в сополимеризации нужно учитывать три реакции обрыва цепи:



Общая скорость сополимеризации определяется суммой скоростей четырех элементарных реакций в схеме (2.150):

$$r_p = \frac{d[M_1] + d[M_2]}{dt} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{22}[M_2^\bullet][M_2] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1], \quad (2.174)$$

или

$$r_p = \frac{r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2 r_i^{0.5}}{(r_1^2 \delta_1^2 [M_1]^2 + 2\phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1][M_2] + r_2^2 \delta_2^2 [M_2]^2)^{0.5}}, \quad (2.175)$$

где

$$\delta_1 = \left(\frac{k_{0(11)}}{k_{11}^2} \right)^{0.5}; \quad \delta_2 = \left(\frac{k_{0(22)}}{k_{22}^2} \right)^{0.5};$$

$$\phi = \frac{1}{2} \frac{k_{0(12)}}{(k_{0(11)} + k_{0(22)})^{0.5}}. \quad (2.176)$$

Параметр ϕ равен половине отношения константы скорости перекрестного обрыва (взаимодействия различных радикалов) к среднему геометрическому значению констант скоростей обрыва при взаимодействии одинаковых радикалов. Обычно δ_1 и δ_2 находят из данных по гомополимеризации, r_1 и r_2 – сополимеризации. Зная общую скорость сополимеризации, можно по уравнению (2.176) вычислить параметр ϕ . Значение $\phi > 1$ указывает на перекрестный обрыв, в случае больших значений ϕ (≥ 100) образуются чередующиеся сополимеры ($r_1 r_2 \rightarrow 0$).

В системе «стирол – винилацетат (M_2)» r_2 очень мало, и можно пренебречь им, тогда:

$$r_p = \left([M_1] + \frac{2[M_2]}{r_1} \right) \frac{r_i^{0.5}}{\delta_1}. \quad (2.177)$$

В случае малой доли стирола в исходной смеси с винилацетатом наблюдается ингибирование полимеризации. Стирол как активный мономер быстро присоединяется к реакционноспособным радикалам винилацетата, превращая их в малоактивные стирольные радикалы, которые очень медленно реагируют с малоактивным мономером – винилацетатом; реакция же стирольных радикалов с собственным мономером практически не протекает из-за невысокой концентрации последнего. Следовательно, величина δ_1 становится очень большой ($k_{11}^2 \rightarrow 0$), а общая скорость также стремится к нулю, т. е. полимеризация винилацетата прекращается.

В некоторых случаях радикальной сополимеризации обрыв цепей определяется поступательной и сегментальной подвижностью цепей. Тогда пользуются уравнением

$$r_p = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2) r_i^{0.5}}{k_{0(12)}^{0.5} \left(\frac{r_1[M_1]}{k_{11}} + \frac{r_2[M_2]}{k_{22}} \right)}, \quad (2.178)$$

где $k_{0(12)}$ – общая константа скорости обрыва цепи, зависящая от состава сополимера. В идеальном случае эта зависимость имеет вид

$$k_{0(12)} = F_1 k_{0(11)} + F_2 k_{0(22)}, \quad (2.179)$$

где F_1 и F_2 – молярные доли звеньев мономеров M_1 и M_2 в сополимере.

2.1.14. Катионная и анионная сополимеризация, сополимеризация гетероциклов

Ионная сополимеризация отличается от радикальной:

- 1) большей селективностью (число пар мономеров, сополимеризующихся по ионному механизму, относительно невелико);
- 2) большей тенденцией к идеальной сополимеризации (чередующаяся встречается редко);
- 3) тем что константы ионной сополимеризации зависят от условий процесса (природа инициатора, полярность среды, температура).

По катионному механизму сополимеризуются мономеры с электронодонорными заместителями, а по анионному – с электроноакцепторными. Если активные центры $\sim M^+ - B$ являются

свободными ионами или системами с полностью координационно-насыщенным компонентом В, не способным к взаимодействию с мономерами, то ионная сополимеризация по закономерностям будет близка к радикальной ($1/r$ будет отражать истинную реакционную способность мономера). Если же компонент В, связанный с активным центром, будет координационно взаимодействовать с мономерами M_1 и M_2 , то вхождение в цепь этих сополимеров будет определяться их способностью к комплексообразованию, а не общей реакционной способностью.

Катионная сополимеризация. Порядок активности сомономеров при катионной сополимеризации установить сложно, так как на ход процесса сильное влияние оказывают условия его проведения. Так, для пары «изобутилен (M_1) – стирол (M_2)» при полимеризации в присутствии кислот Льюиса в среде алкилхлоридов значения r_1 изменяются от 1,66 до 9,02, а r_2 – от 0,17 до 1,99 в зависимости от типа катализатора и алкилхлорида, а также от температуры, изменяемой от 0 до -100°C . Обычно наблюдается уменьшение активности сомономеров в ряду: виниловые эфиры > изобутилен > стирол > изопрен.

Мономеры с электроноакцепторными заместителями (акрилонитрил, метилметакрилат, винилхлорид) обладают малой активностью при катионной сополимеризации.

Влияние стерических факторов видно из следующего примера (M_2 – *n*-хлорстирол):

M_1	Стирол	α -Метилстирол	<i>Транс</i> - β -метилстирол
r_1	2,50	15,0	0,32
r_2	0,30	0,35	0,74

Влияние полярности среды на состояние активного центра иллюстрируется следующими примерами.

При сополимеризации изобутилена (M_1) со стиролом (M_2) в присутствии AlBr_3 при 0°C в бензоле $r_1 = 1,10$, $r_2 = 0,99$, в более полярном нитробензоле $r_1 = 14,9$, $r_2 = 0,53$.

В то же время изменение полярности среды никак не влияет на константы сополимеризации пар мономеров «стирол – *n*-хлорстирол» и др.

На процесс комплексообразования сомономера с активным центром существенное влияние оказывают небольшие добавки электронодоноров, конкурирующих в процессе комплексообразования с мономером и изменяющих состав образующегося сополимера.

Ниже для сополимеризации изобутилена (11,0 моль/л) и изобутилвинилового эфира (0,8 моль/л) в присутствии бромид алюминия ($4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в среде гексана при -78°C приведены электронодоноры и содержание звеньев изобутилена в сополимере:

Электронодонор (0,67% об.)	–	Диэтиловый эфир	Диметилсульфоксид	Диметилформамид
Содержание звеньев изобутилена в сополимере, мол. %	10	60	52	89

Изменение температуры также сказывается на относительной активности мономеров. Это видно на системе «изобутилен (M_1) – стирол (M_2)» в присутствии 0,5% AlCl_3 в среде CH_3Cl :

$T, ^\circ\text{C}$	–90	–78	–30	0
r_1	1,66	3,5	2,51	1,60
r_2	0,42	0,33	1,21	0,17

Анионная сополимеризация. Активность полярных и неполярных насыщенных мономеров существенно различается, что часто делает вообще невозможной их сополимеризацию по этому механизму. В пределах каждой из этих групп мономеров состав сополимера можно регулировать изменяя не только соотношение исходных мономеров, но и природу реакционной среды или тип анионного инициатора.

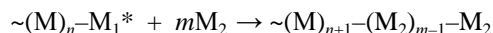
Таблица 2.14
Константы анионной сополимеризации некоторых мономеров

M_1	M_2	Инициатор	Среда	r_1	r_2
Стирол	Бутадиен	<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	<i>n</i> -Гексан	0,03	15,0
		<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ + ДМБ *(1 : 1)	Толуол	0,80	1,3
Стирол	Изопрен	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$	Толуол	0,25	9,5

		C ₂ H ₅ Li	Триэтиламин	0,80	1,0
Акрилонитрил	Метилметакрилат	Амид натрия	Жидкий аммиак	0,25	7,9

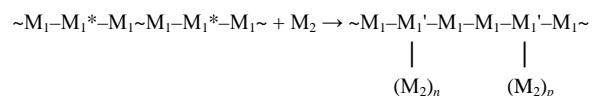
* Диметокси-2,3-бутан.

Анионную сополимеризацию широко используют для синтеза блок-сополимеров и привитых сополимеров. Синтез блок-сополимеров в этом случае подобен гомополимеризации с использованием высокомолекулярного инициатора:

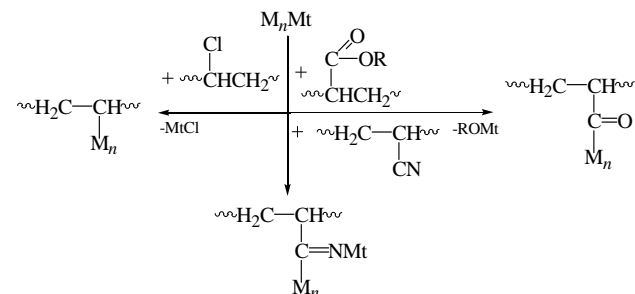


При сохранении активного центра $\sim(M_2)_{m-1}-M_2^*$ возможно дальнейшее наращивание блоков другого сополимера. Однако «живой» полиметилметакрилат для получения блок-сополимеров со стиролом непригоден. Образующиеся при иницировании анионы стирола присоединяют оба мономера, но так как анионы метилметакрилата не присоединяют стирол, то в системе быстро образуются метилметакрилатные анионные растущие центры, а сополимер сильно обогащается звеньями метилметакрилата ($r_1 \ll 1$ и $r_2 \gg 1$). Такое поведение сополимеров обусловлено малой активностью аниона метилметакрилата, например стирол и бутадиев легко вступают в анионную сополимеризацию, так как обладают близкими значениями основности.

При наличии активных анионных центров на срединных участках цепей гомополимера M_1 при их взаимодействии с мономером M_2 образуются привитые сополимеры:



Второй метод синтеза привитых сополимеров – взаимодействие двух макромолекул, одна из которых представляет «живую» цепь, а вторая содержит способные к взаимодействию с активным центром первой функциональные группы:



Наиболее легко протекает взаимодействие анионных «живых» цепей с акрилатными и метакрилатными звеньями, поэтому любые гомополимеры этого типа или сополимеры, содержащие такие звенья, можно использовать для синтеза привитых сополимеров.

Сополимеризация гетероциклов. Роль различных факторов, определяющих реакционную способность цикла, принадлежность активных центров к тому или иному типу, хорошо прослеживается при сополимеризации различных гетероциклов между собой или с ненасыщенными мономерами.

Таблица 2.15
Константы сополимеризации гетероциклов (0°C, BF₃ · OEt₂)

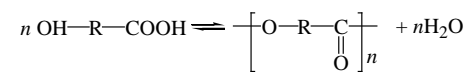
M ₁	M ₂	Растворитель	r ₁	r ₂
Тетрагидрофуран	Окись этилена	–	2,2	0,08
	Окись пропилена	Дихлорэтан	0,3	1,50
	Диоксолан	–	28	0,25
Стирол	β-Пропиолактан	–	2,9	0,40
	Диоксолан	Толуол	6,5	0,65
	Триоксан	Толуол	48	0,37
	Тетраоксан	Толуол	24	0,37

Установлен ряд активностей незамещенных циклических эфиров, свидетельствующий о превалирующем влиянии их активности на процесс катионной полимеризации. Сополимеризация возможна как для циклов различной природы, так и в системах «гетероцикл – ненасыщенный ациклический мономер» (табл. 2.15).

2.2. СТУПЕНЧАТЫЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ.

МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Процесс поликонденсации сильно зависит от строения и реакционной способности мономеров. Для образования макромолекулы необходимо, чтобы каждая молекула мономера прореагировала с двумя реакционными центрами:



Реакционным центром называют активную часть молекулы (обычно один из атомов), непосредственно участвующую в химическом взаимодействии. Например, в результате взаимодействия гидроксильной и карбоксильной групп образуется сложно-эфирная.

Функциональная группа – часть молекулы мономера, определяющая его принадлежность к конкретному классу соединений и имеющая характерную реакционную способность. Функциональная группа определяет поведение мономера в химических реакциях. Так, в группах $-\text{NH}_2$ и $\text{OH}-$ реакционными являются атомы водорода, а в группе $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ – атом азота. В разных реакциях в зависимости от условий одна функциональная группа может иметь различные реакционные центры. Так, в группе COOH при нейтрализации реакционный центр – атом H, а при этерификации – атом кислорода группы OH . Некоторые функциональные группы, входящие в состав наиболее распространенных мономеров поликонденсации, приведены в табл. 2.16.

Таблица 2.16

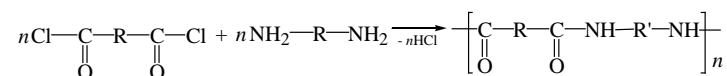
**Функциональные группы
наиболее распространенных мономеров поликонденсации**

Функциональная группа		Низкомолекулярный продукт реакции	Межзвенная связь	Тип полимера
первая	вторая			
$-\text{OH}$	$-\text{COOH}$	H_2O	$\begin{array}{c} \text{---C---O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Сложный полиэфир
$-\text{OH}$	$-\text{OH}$	H_2O	---O---	Простой полиэфир
$-\text{OH}$	$-\text{Cl}$	HCl	---O---	
$-\text{NH}_2$	$-\text{COOH}$	H_2O	$\begin{array}{c} \text{---C---NH---} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Полиамид
$-\text{NH}_2$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{---C---Cl} \end{array}$	HCl		
$-\text{OH}$	$\text{O}=\text{C}=\text{N}$		$\begin{array}{c} \text{---O---C---NH---} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Полиуретан
$\text{C}-\text{Cl}$	$\text{Cl}-\text{C}$	Cl (в виде NaCl)	$\begin{array}{c} \diagup \text{C} \text{---} \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \text{---} \text{C} \diagup \end{array}$	Полиуглеводород

Характерной особенностью синтеза полиуретанов является отсутствие выделения низкомолекулярного соединения и одинаковый

состав смеси исходных мономеров и полимера. Поэтому однозначно относить этот синтез к цепному или ступенчатому нельзя.

Важной характеристикой мономеров является их функциональность – число реакционных центров в одной молекуле. От нее зависит возможность образования линейных, разветвленных или трехмерных макромолекул. При поликонденсации бифункциональных мономеров образуются линейные макромолекулы, например при взаимодействии дихлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов:



Если же один или оба исходных мономера имеют три функциональные группы или более, то возможно образование трехмерного пространственного полимера. Карозерс предложил уравнение, связывающее степень завершенности поликонденсации в момент образования геля (сшивки) – (p_r) с функциональностью (f) при эквивалентном соотношении функциональных групп:

$$p_r = 2 / f. \quad (2.180)$$

Для бифункционального мономера $f=2$ и $p_r=1$, что означает полное образование линейного полимера.

Для трифункционального мономера $p_r = 2/3$, а для тетрафункционального – $1/2$ (если процесс не осложнен побочными реакциями). Для смесей мономеров разной функциональности среднюю функциональность рассчитывают с учетом молярной доли каждого из мономеров. Однако это правило в ряде случаев не соблюдается по следующим причинам:

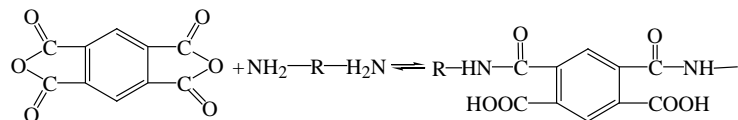
1) из-за различия в реакционной способности функциональных групп они вступают в реакцию в различных условиях, что может привести для полифункционального мономера к образованию не трехмерного, а линейного полимера;

2) различие в реакционной способности может возникнуть в процессе образования олигомеров;

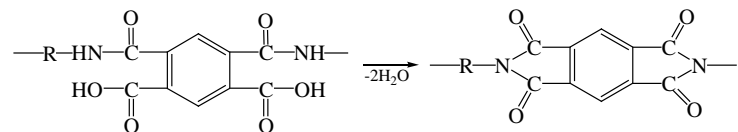
3) взаимное расположение функциональных групп в молекуле мономера может способствовать образованию циклов в цепи вместо трехмерного полимера.

Например, первичные OH -группы глицерина более активны, чем

вторичные, и в результате полиэтерификации с дикарбоновыми кислотами при $T \leq 180^\circ\text{C}$ образуется линейный полиэфир, а при более высокой температуре и избытке дикарбоновой кислоты формируется трехмерный полимер; при взаимодействии диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами образуются линейные полиамидокислоты:



При нагревании ($\approx 300^\circ\text{C}$) межмолекулярное взаимодействие карбоксильных групп с аминогруппами других цепей должно было бы привести к образованию трехмерного полимера. Однако из-за орторасположения функциональных групп преобладает внутримолекулярная конденсация с формированием циклоцепных макромолекул:



Классификация мономеров. Мономеры, применяемые для синтеза полимеров методом поликонденсации, делят на две группы: мономеры для гомополиконденсации и мономеры для гетерополиконденсации (табл. 2.17).

Мономеры для гомополиконденсации содержат одинаковые или различные функциональные группы, способные к взаимодействию друг с другом, например:

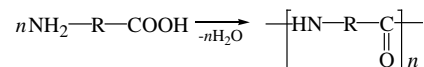


Таблица 2.17

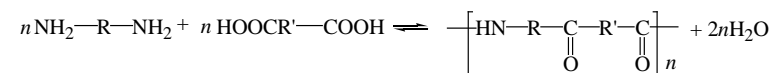
Мономеры для поликонденсации

Отличительный признак	Гомополиконденсация		Гетерополиконденсация	
	Тип а-а	Тип а-б	Тип а-а	Тип а-б *
Возможность взаимодействия между реакционными центрами одной молекулы мономеров	Да	Да	Нет	Нет
Строение реакционных цент-	Одно	Разное	Одно	Разное

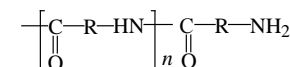
ров молекулы мономера				
Мономеры	Гликоли, силосандиолы	Аминокислоты, оксикислоты	Диамины, дикарбоновые кислоты	Аминоспирты

* Функциональные группы данного мономера не способны к взаимодействию друг с другом.

Для гетерополиконденсации используют мономеры, не способные к образованию в отдельности полимеров, но образующие их при взаимодействии друг с другом, например:

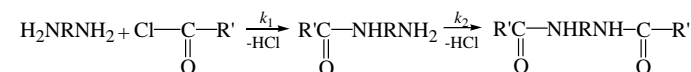


Реакционная способность мономеров. Важнейшим принципом ступенчатых реакций образования макромолекул является *принцип Флори* о независимости реакционной способности функциональных групп от длины цепи, с которой они связаны. Например, активность концевой аминогруппы в цепи



предполагается независимой от значения n .

Для большинства процессов поликонденсации принцип Флори соблюдается при $n \geq (5-10)$. Для мономеров, димеров и тримеров реакционная способность функциональных групп может отличаться. Так, при ацилировании диаминов происходит последовательно замещение первой и второй NH_2 -групп с константами скорости k_1 и k_2 :



Для многих диаминов алифатического ряда $k_1 = k_2$, а для ароматических — $k_1 \neq k_2$, т. е. замещение первой аминогруппы изменяет активность второй. Отношение k_1 / k_2 может достигать от нескольких единиц до нескольких десятков.

При переходе от мономеров к ди-, три- и тетрамерам различие в реакционной способности групп уменьшается и к ним применяют принцип Флори.

Однако имеются случаи нарушения этого принципа. Активность

концевых групп олигомера может отклоняться в сторону как уменьшения, так и повышения их активности. Основными причинами этого являются:

а) конфигурационные эффекты – изменение реакционной способности концевой группы макромолекулы под влиянием соседних звеньев;

б) конформационные эффекты – изменение активности концевой группы за счет изменения формы макромолекулы (например, ее свертывания в плохом растворителе);

в) ассоциации макромолекул, в растворе экранирующие концевые группы и уменьшающие их подвижность;

г) изменение диэлектрической проницаемости среды за счет исчезновения одного типа групп и появления других.

Определение констант скоростей для поликонденсационных процессов затруднено, поэтому для сравнительной оценки реакционной способности мономеров используют термодинамические данные: в соответствии с *правилом Поляни – Эванса – Семенова*, чем выше тепловой эффект реакции, тем ниже ее энергия активации и, следовательно, выше скорость.

В табл. 2.18 сопоставлены теплоты нейтрализации первой и второй аминогрупп ароматических диаминов и константы их ионизации.

Таблица 2.18

Теплоты нейтрализации аминогрупп ароматических диаминов
и константы их ионизации

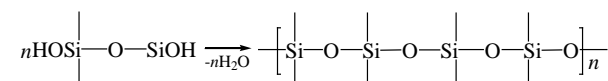
Диамин	Q_1 , кДж/ моль	Q_2 , кДж/ моль	$\frac{Q_1}{Q_2}$	Константы ионизации		$\frac{pK_{a_1}}{pK_{a_2}}$
				pK_{a_1}	pK_{a_2}	
	91,9	54,1	1,70	6,08	3,29	1,85
	76,8	50,7	1,50	4,88	2,65	1,80
	74,8	66,8	1,12	5,30	4,20	1,26

	71,4	70,6	1,00	4,70	4,60	1,00
--	------	------	------	------	------	------

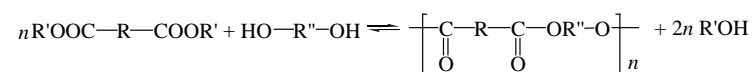
Видно, что отношения теплот и констант хорошо коррелируют между собой. В той же последовательности изменяется реакционная способность первой и второй аминогрупп.

2.2.1. Типы и характер реакций поликонденсации, равновесие в процессах

Многие химические реакции монофункциональных веществ (нуклеофильного и электрофильного замещения, присоединения, рекомбинации, координации) при осуществлении их на полифункциональных соединениях приводят к образованию цепных молекул. При синтезе полимеров к названию типа реакции органической химии добавляется приставка «поли-». Каждый тип реакций поликонденсации подразделяют с учетом специфики протекающих превращений. Например, процессы полизамещения включают реакции полиэтерификации:

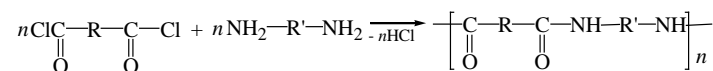


полиперэтерификации:

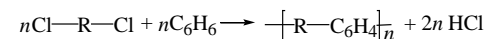


где $\text{R}' = \text{CH}_3$, а $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_4$;

полиамидирования:

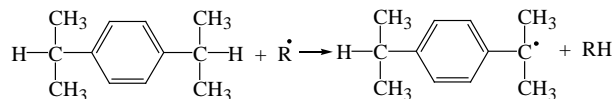


полиалкилирования:

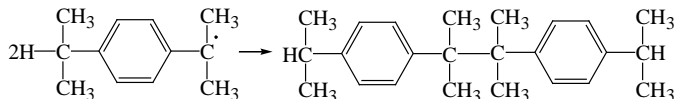


и др.

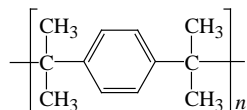
К радикальным процессам поликонденсации относятся реакции полирекомбинации. При нагревании мономера с подвижным атомом водорода в присутствии перекиси образуется алкильный радикал:



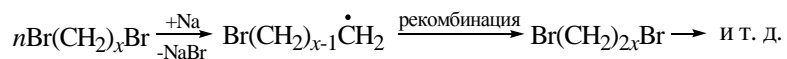
способный к рекомбинации:



Далее происходит отрыв третичного атома водорода от димера и последующая рекомбинация образовавшегося радикала с ему подобным. В результате радикальная по механизму реакция приводит к ступенчатой конденсации цепи:

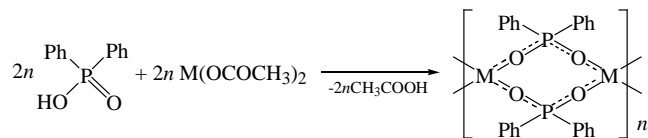


Второй пример радикального ступенчатого процесса – получение полиэтилена поликонденсационным методом:

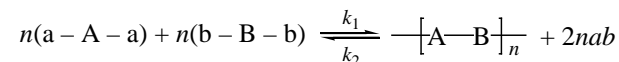


Это типичная полирекомбинация, причем генерация радикалов осуществляется за счет взаимодействия концевых С–Br-связей с натрием.

Поликоординация, используемая для синтеза полимеров хелатной (клетневидной) структуры, обычно сопровождается процессами замещения. Так, при взаимодействии дифенилфосфоновой кислоты с дицетатами металлов $\text{M}(\text{OCOCH}_3)_2$ выделяется уксусная кислота и образуются полимеры мостиковой структуры с «выравненными» связями между центральным атомом Р и атомами кислорода:



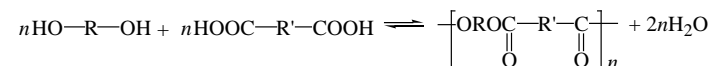
Равновесие в поликонденсационных процессах. Как и любой химический процесс, поликонденсация, представленная в общем виде уравнением



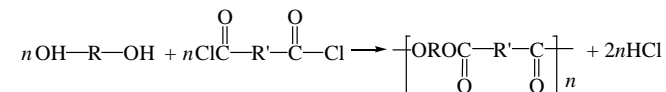
характеризуется определенными константами прямой и обратной реакций, а отношение этих констант представляет собой константу равновесия данной реакции:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2}. \quad (2.181)$$

Поликонденсация может быть как обратимой:



так и необратимой:



Часто обратимые реакции называют равновесными, а необратимые – неравновесными. Однако термины «равновесный» и «неравновесный» лучше относить не к процессу, а к состояниям (положению равновесия).

В равновесном состоянии константу равновесия K_p можно выразить через равновесные концентрации реагентов, например для обратимой реакции

$$K_p = \frac{[-\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}][\text{COOH}]}. \quad (2.182)$$

Если выразить долю прореагировавших функциональных групп OH и COOH в этом примере через x и принять, что константы равновесия на всех этапах процесса одинаковы, то

$$K_p = \frac{x_p}{(1-x_p)^2}, \quad (2.183)$$

где x_p – завершенность процесса в состоянии равновесия (концентрация сложноэфирных групп полимера).

Для завершающих этапов поликонденсации (а они наиболее важны при синтезе полимеров) $x_p \rightarrow 1$, поэтому

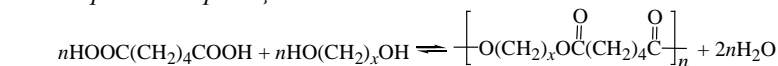
$$K_p = \frac{1}{(1-x_p)^2}. \quad (2.184)$$

Отсюда

$$x_p = 1 - \frac{1}{K_p^{0.5}}. \quad (2.185)$$

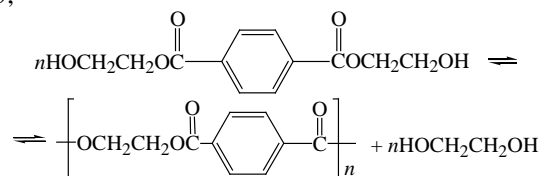
Определенной четкой границы между обратимыми и необратимыми процессами поликонденсации нет. Одни исследователи относят к обратимым реакции с K_p до 10^3 , а другие до 10^1 . Ниже приведены K_p некоторых реакций поликонденсации, отнесение которых к обратимым или необратимым однозначно.

Обратимые реакции:

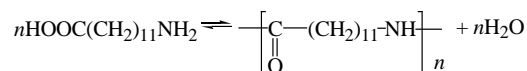


$x = 4-8$;

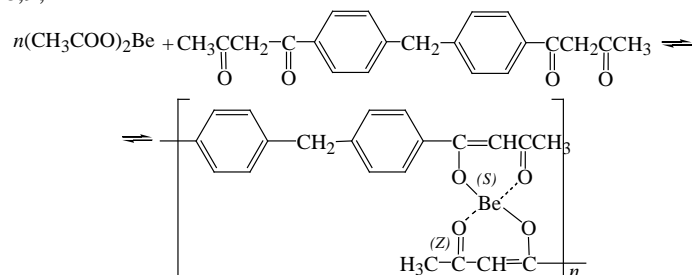
$K_p = 5,5-6,5$;



$K_p = 4,9$;

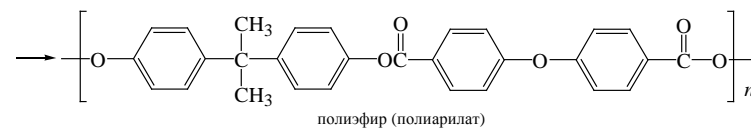
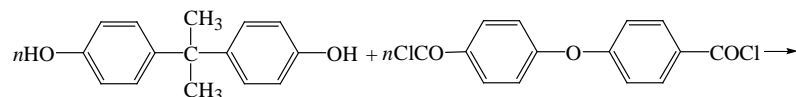


$K_p = 8,9$;

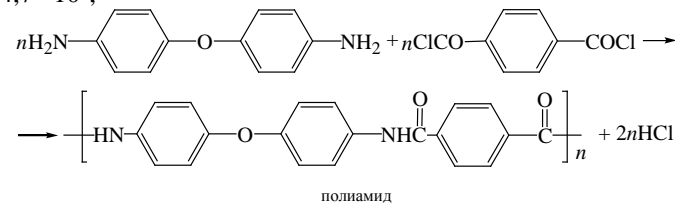


$K_p = 4,0$.

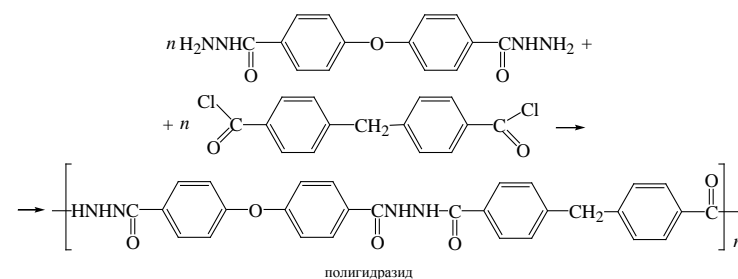
Необратимые реакции:



$K_p = 4,7 \cdot 10^3$;



$K_p = 10^5$;



$K_p = 10^{25}$.

Кроме констант равновесия обратимые и необратимые поликонденсационные процессы существенно отличаются по константам скорости, теплотам реакции и энергиям активации.

В тех случаях, когда поликонденсация протекает без образования низкомолекулярного соединения, средняя степень конденсации \bar{n} связывается с константой равновесия простым соотношением

$$\bar{n} = \sqrt{K_p}, \quad (2.186)$$

а в случае выделения низкомолекулярного продукта

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{K_p}{[\text{HMC}]}}. \quad (2.187)$$

Очевидно, что при малых значениях K_p образование высокомолекулярного продукта затруднено, поэтому при синтезе полимеров равновесной поликонденсацией используют

специальные приемы, в частности удаление из сферы реакции низкомолекулярного продукта (понижение его концентрации).

Некоторые термодинамические и кинетические характеристики процессов поликонденсации приведены в табл. 2.19.

Таблица 2.19

Термодинамические и кинетические характеристики процессов поликонденсации

Показатель	Процесс	
	обратимый	необратимый
Константа равновесия	До 10	До 10^{25}
Теплота реакции, кДж/моль	$\gg 130$	$\gg 340$
Константа скорости в оптимальном интервале температур, л/(моль·с)	$10^{-7}-10^{-3}$	$\gg 10$
Энергия активации, кДж/моль	40–60	4–65

Важный прием повышения K_p – понижение температуры. Как и для любой экзотермической реакции, в равновесной поликонденсации K_p с повышением температуры уменьшается. Для получения высокомолекулярного продукта первую стадию процесса обычно проводят при более высокой температуре с получением олигомеров (выигрыш в скорости), а завершают процесс при более низкой температуре с удалением в вакууме низкомолекулярного соединения (если оно выделяется).

В результате повышается K_p , а следовательно и молекулярная масса.

Для необратимой поликонденсации

$$n < \sqrt{K_p}, \quad (2.188)$$

т. е. молекулярная масса определяется не термодинамическими, а кинетическими факторами – соотношением между скоростями реакций образования макромолекул и прекращения их роста.

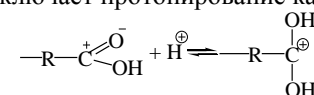
2.2.2. Стадии поликонденсационных процессов

Ступенчатые процессы синтеза, так же как и цепные, включают три основные стадии: образование реакционных центров; ступенчатый рост цепей; прекращение роста цепей.

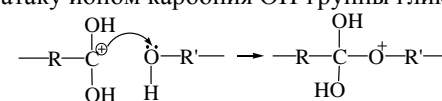
Образование реакционных центров. Многие мономеры с OH–, COOH–, ROCO–, ClCO–, H₂N, HS– и другими функциональными группами содержат реакционные центры, например атомы Н, способные к химическим реакциям при определенной температуре и наличии

катализатора.

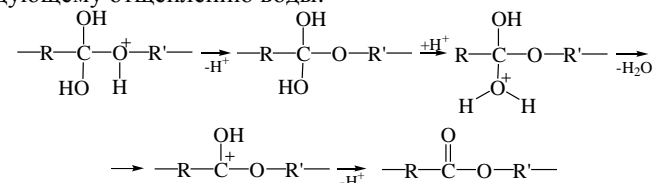
По механизму образования активных центров поликонденсационные процессы классифицируют на катионную, анионную, ионно-координационную, свободно-радикальную поликонденсацию. Примером первого типа могут быть реакции полиэтерификации и полиамидирования, катализируемые протонами. Механизм реакции включает протонирование карбоксильной группы:



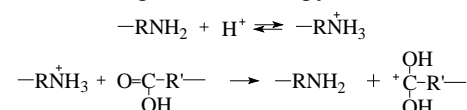
(источник H^+ – исходная или специально вводимая кислота) и последующую атаку ионом карбония OH-группы гликоля:



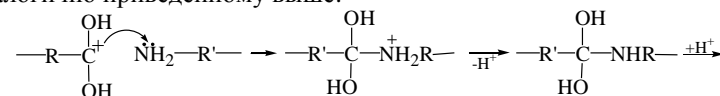
Оксоновый катион стабилизируется элиминированием протона, который, присоединяясь к одной из OH-групп, способствует последующему отщеплению воды:

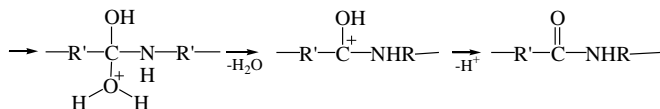


При полиамидировании процесс начинается с протонирования аминогруппы мономера и взаимодействия образовавшегося аммонийного катиона с карбоксильной группой:

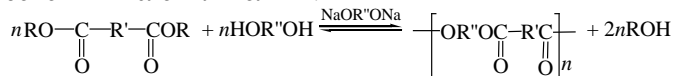


Дальнейшее превращение реакционного центра (карбокатиона) аналогично приведенному выше:

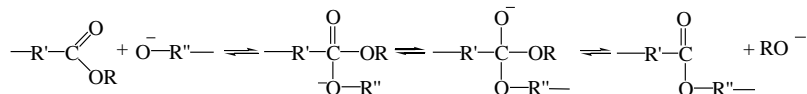




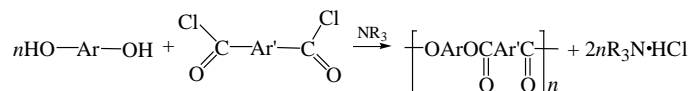
Примером анионной поликонденсации является катализируемая гликолятами щелочных металлов полиперэтерификация эфиров дикарбоновых кислот гликолями:



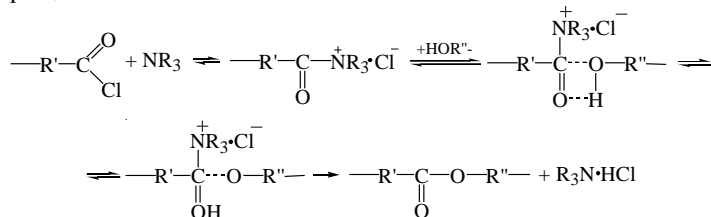
Образование активного центра связано с атакой гликолевого аниона на атом углерода карбонильной группы и образованием оксониевого аниона, превращение которого с элиминированием аниона RO^- приводит к формированию межзвенной связи между реагирующими олигомерами:



Ионно-координационный механизм характерен для поликонденсации дихлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами в присутствии третичных аминов (синтез полиарилатов):

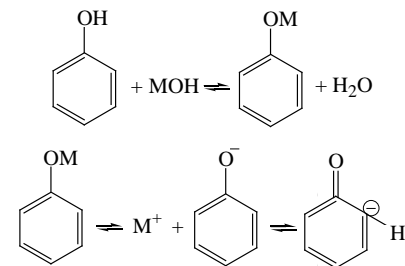


Формирование активных центров связано с образованием ионной связи между молекулой третичного амина и хлорангидридной группой, последующей координацией соли с молекулой бисфенола и превращениями по схеме

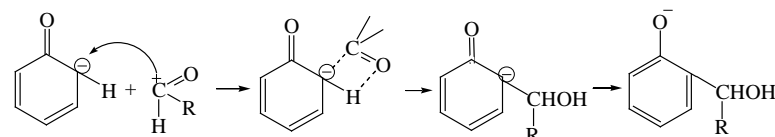


Примером, когда функциональные группы формируются непосредственно в поликонденсационном процессе, служит

образование фенолформальдегидных смол в присутствии ионных катализаторов – кислот, щелочей, солей органических оснований:

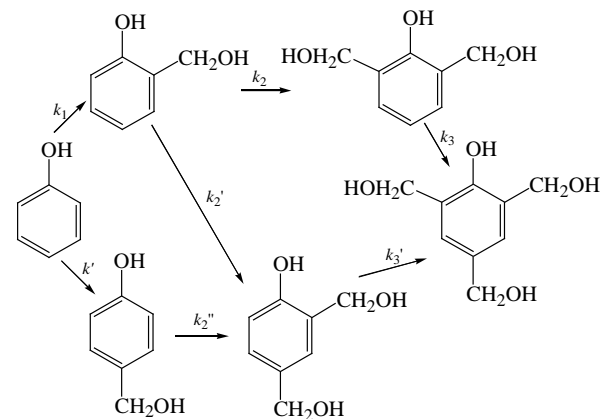


Атом щелочного металла М способен к перераспределению электронной плотности в ядре с локализацией ее в ортоположении, которое и атакуется молекулой альдегида RCHO :



С близкой скоростью может идти замещение атома водорода в параположении фенола.

При избытке альдегида происходит дальнейшее замещение атомов Н в цикле *о*- или *п*-метиолфенолов с образованием триметиолфенола:



Константа $k \cdot 10^6$, л/моль·с: $k_1 = 5,3$; $k_1' = 6,2$; $k_2 = 8,7$; $k_2' = 7,3$;

$$k''_2 = 3,8; k_3 = 42,0; k'_3 = 9,1.$$

Ступенчатый рост цепей происходит бимолекулярно: образование межзвенных связей протекает при взаимодействии двух любых реакционных центров. Поскольку соблюдается принцип Флори, то процесс носит вероятностный характер (одинаковая реакционная способность моно-, ди-, триолигомеров). Статистический характер поликонденсации обусловлен также тем, что каждая реакция протекает независимо от других. Увеличение длины цепи на стадии роста происходит за счет уменьшения числа реакционных центров и, соответственно, уменьшения числа молекул в системе (рис. 2.20).

Различают глубину превращения по реакционным центрам p и глубину процесса по мономеру p_m (конверсию).

Для прореагировавших реакционных центров

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0}, \quad (2.189)$$

где N_0, N_t – исходное и текущее число реакционных центров.

Для бифункциональных мономеров типа а-в $N_0 = m_0$, где m_0 – исходное число молекул мономера.

$$N_t = N_0(1 - p). \quad (2.190)$$

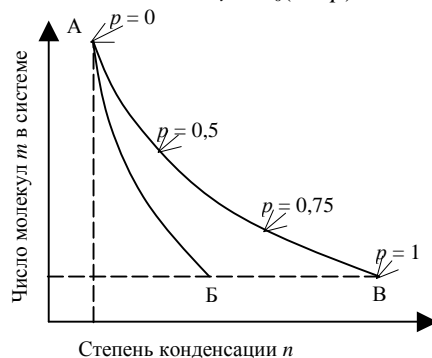


Рис. 2.20. Взаимосвязь между числом молекул m в системе и степенью их полимеризации n : АБ – поликонденсация в реальных системах; АВ – поликонденсация удвоением

Для мономера, вступившего в реакцию,

$$p_m = \frac{m_0 - m_t}{m_0}. \quad (2.191)$$

Одному и тому же значению p могут соответствовать разные значения p_m . Например, при 50%-ной степени завершенности процесса по функциональным группам ($p = 0,5$) в случае попарного взаимодействия четырех молекул мономера удвоением (дубликацией) $p_m = 1$, а при образовании тримера и мономера $p_m = 0,75$. Если $p = p_m$, то процесс полимерообразования цепной.

Для любого ступенчатого процесса

$$n = \frac{m_0}{a}, \quad (2.192)$$

где a – число образовавшихся макромолекул.

$$a = N_t / 2, \quad (2.193)$$

где N_t – число концевых групп.

Подставив уравнение (2.190), получим

$$a = \frac{N_0(1 - p)}{2}, \quad (2.194)$$

а для степени конденсации

$$n = \frac{m_0}{a} = \frac{2m_0}{N_0(1 - p)}. \quad (2.195)$$

Поскольку для бифункционального мономера $N_0 = 2m_0$, то для среднечисловой степени полимеризации имеем:

$$\bar{n} = \frac{1}{1 - p}. \quad (2.196)$$

Это уравнение Карозерса. Его часто представляют в виде

$$1/\bar{n} = 1 - p. \quad (2.197)$$

В координатах $1/\bar{n} - p$ (рис. 2.21) это уравнение прямой, в то же время графическое изображение зависимости (2.197) указывает на резкое возрастание молекулярной массы на завершающих этапах процесса.

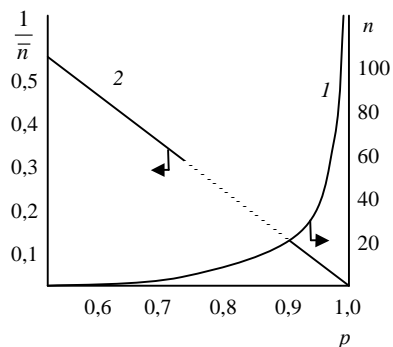


Рис. 2.21. Зависимость степени поликонденсации (1) и обратной степени поликонденсации (2) от глубины превращения

Эти уравнения общие для всех процессов поликонденсации независимо от их механизма.

При нарушении принципа равной реакционной способности функциональных групп

$$\bar{n} = \frac{1}{1-\lambda p}, \quad \text{или} \quad \frac{1}{\bar{n}} = 1-\lambda p, \quad (2.198)$$

где λ – коэффициент, учитывающий изменение активности функциональных групп в ходе процесса. Увеличению активности групп в олигомере по сравнению с мономером соответствует $\lambda > 1$, уменьшению – $\lambda < 1$.

Более точным является уравнение

$$\frac{1}{\bar{n}} = 1-\lambda p + c, \quad (2.199)$$

где c – константа.

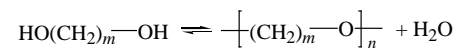
Эти уравнения применимы для поликонденсации, не осложненной диффузионными факторами.

2.2.3. Кинетика поликонденсации

Протекание поликонденсации во времени может быть выражено изменением количества или концентрации реагентов – функциональных групп или мономеров, а также изменением во времени степени поликонденсации образующихся макромолекул.

Если реакционная способность мономеров и олигомеров

одинакова, то поликонденсацию можно рассматривать как одну химическую реакцию. Наиболее простой случай для мономеров типа а–а:



Если пренебречь обратимостью этой бимолекулярной реакции на начальной стадии, то скорость процесса описывается уравнением второго порядка:

$$-\frac{d[a]}{dt} = k[a]^2, \quad (2.200)$$

где $[a]$ – концентрация функциональных групп в мономере и олигомерах.

$$-\frac{d[a]}{dt} = -\frac{d[b]}{dt} = k[a][b] = k[a]^2 = k[b]^2. \quad (2.201)$$

Для мономеров типа а–b уравнение имеет тот же вид, так как $[a] = [b]$:

$$\frac{d[a]}{[a]^2} = k dt. \quad (2.202)$$

Уравнение (2.200) пригодно для описания гетерополиконденсации равномолярных количеств мономеров а–а и b–b, так как уже на начальных стадиях образуются олигомеры а~b, аналогичные мономерам а–b. После интегрирования уравнения (2.200) в форме

$$\frac{d[a]}{a^2} = k dt \quad (2.203)$$

и замены текущей концентрации функциональных групп на начальную $a_t = a_0(1-p)$ получим

$$\frac{1}{a_0(1-p)} = kt. \quad (2.204)$$

Выразив с помощью уравнения (2.196) p через n при $p \rightarrow 1$, получим

$$\bar{n} = a_0 kt. \quad (2.205)$$

Это уравнение показывает, что средняя степень полимеризации образующегося при линейной поликонденсации полимера увеличивается во времени с постоянной скоростью. Оно подтверждено экспериментально, например для поликонденсации

адипиновой кислоты и этиленгликоля. Уравнения (2.200) и (2.204) выведены для катализируемой реакции поликонденсации, при этом концентрация катализатора как величина постоянная, входит в константу скорости k . Для самокатализируемой реакции (катализатором является один из мономеров, например дикарбоновая кислота) уравнение расходования мономеров примет вид:

$$-\frac{d[a]}{dt} = k[a]^3, \quad (2.206)$$

или в интегральной форме

$$\frac{1}{a_0^2(1-p)^2} = kt. \quad (2.207)$$

В отличие от гипотетического варианта поликонденсации удвоением, в реальных системах в связи с вероятностным характером процесса всегда образуется набор цепных молекул различной длины.

Связь молекулярно-массового распределения с глубиной превращения базируется на следующих предпосылках. Вероятность существования полимерной цепи с $(n-1)$ структурными звеньями эквивалентна вероятности существования молекулы с $(n-1)$ прореагировавшими и одной непрореагировавшей функциональной группой. А вероятность реакции функциональных групп за время t есть степень завершенности процесса p .

Вероятность того что $(n-1)$ групп прореагировало, есть произведение $(n-1)$ вероятностей, или $p^{(n-1)}$. Вероятность того что функциональная группа не прореагирует, составляет $(1-p)$. Следовательно, вероятность существования данной макромолекулы с n структурными звеньями равна

$$\bar{N}_n = (1-p)p^{n-1}. \quad (2.208)$$

Так как \bar{N}_n соответствует молярной или численной доле n -меров (молекул с n структурными звеньями), то

$$\bar{N}_n = \frac{N_n}{N}; \quad (2.209)$$

$$N_n = Np^{n-1}(1-p), \quad (2.210)$$

где N_n – число n -меров; N – общее число полимерных молекул.

Это уравнение можно записать в виде

$$N_n = N_0(1-p)^2 p^{n-1}. \quad (2.211)$$

Если пренебречь концевыми группами, то массовую долю n -меров (долю по массе молекул, содержащих n структурных единиц) можно выразить как $w_n = nN_n / N_0$ и уравнение (2.211) переписать в следующем виде:

$$w_n = n(1-p)^2 p^{n-1}. \quad (2.212)$$

Уравнения (2.211) и (2.212) показывают числовое и массовое распределение по молекулярным массам в линейной поликонденсации при степени завершенности процесса p . Кривые этих функций распределения приведены на рис. 2.22.

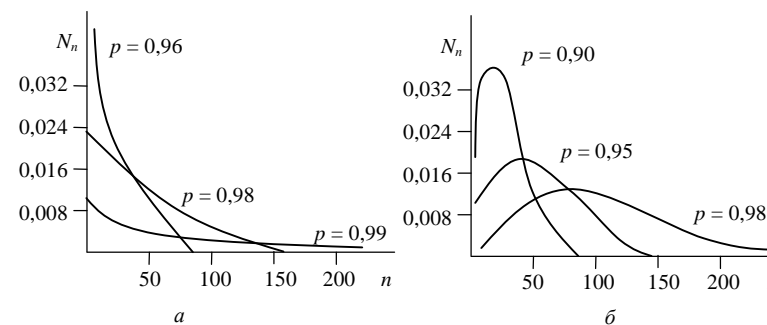


Рис. 2.22. Распределение полимеров по степени полимеризации n для различных степеней завершенности процесса: a – числовое; b – массовое

Видно, что на любой стадии процесса число мономерных молекул значительно превышает число любых других молекул. В то же время массовая доля молекул с низкой молекулярной массой мала и непрерывно уменьшается по мере повышения степени завершенности процесса. Зная функции распределения, можно найти среднечисловые и среднемассовые степени полимеризации \bar{n}_n и \bar{n}_w :

$$\bar{n}_n = \frac{\sum nN_n}{\sum N_n} = \sum n\bar{N}_n, \quad (2.213)$$

где суммирование проводится по всем значениям n . Решая совместно уравнения (2.211) и (2.213), получим

$$\bar{n}_n = \sum np^{n-1}(1-p) \quad (2.214)$$

и после суммирования –

$$\bar{n}_n = \frac{1}{1-p}. \quad (2.215)$$

Среднемассовую степень поликонденсации \bar{n}_w определяют из уравнения

$$\bar{n}_w = \sum n w_n, \quad (2.216)$$

или

$$\bar{n}_w = \sum n^2 p^{n-1} (1-p)^2. \quad (2.217)$$

После преобразований получим

$$\bar{n}_w = \frac{1+p}{1-p}. \quad (2.218)$$

Ширина молекулярно массового распределения, определяемая отношением \bar{n}_w / \bar{n}_n , с учетом (2.196) и (2.218) равна

$$\frac{\bar{n}_w}{\bar{n}_n} = 1 + p. \quad (2.219)$$

Поэтому с увеличением степени завершенности процесса $p \rightarrow 1$, а коэффициент полидисперсности \bar{n}_w / \bar{n}_n (или \bar{M}_w / \bar{M}_n) стремится к двум, т. е. к наиболее вероятному распределению по Флори.

Для получения полимеров с максимальной молекулярной массой необходимо проводить поликонденсацию при эквимольном соотношении функциональных групп мономеров. Наиболее просто это достигается при конденсации мономеров типа а–b (а=b), например аминокарбоновая кислота. Однако, если есть примеси монофункциональных групп, баланс функциональных групп нарушается и длина цепей уменьшается. Поэтому важно знать количественную связь между избытком функциональных групп одного вида и молекулярной массой полимера.

Рассмотрим поликонденсацию мономера а–а с избытком мономера b–b. Число функциональных групп равно N_a и N_b соответственно. Оно вдвое больше числа молекул в системе.

Стехиометрический разбаланс выражается как $r = \frac{N_a}{N_b}$ ($r \leq 1$).

Суммарное число молекул в системе равно $(N_a + N_b) / 2$ или $1/2 N_a (1 + 1/r)$.

Если за данный промежуток времени доля прореагировавших

групп а составила p , то доля прореагировавших групп b составит rp , а непрореагировавших групп а и b будет равна $(1 - p)$ и $(1 - rp)$. Общее число концевых групп равно сумме непрореагировавших групп а и b, а суммарное число макромолекул равно половине общего количества концевых групп: $1/2[N_a(1 - p) + N_b(1 - rp)]$. Поскольку среднечисловая степень поликонденсации \bar{n}_n равна общему числу молекул а–а и b–b в системе, деленному на число молекул полимера, то:

$$\bar{n}_n = \frac{1/2 N_a (1 + 1/r)}{1/2 [N_a (1 - rp) + N_b (1 - rp)]} = \frac{1 + r}{1 + r - 2rp}. \quad (2.220)$$

Это уравнение показывает, как изменится \bar{n}_n в зависимости от стехиометрического разбаланса r и степени завершенности реакции p .

При $r = 1$ оно переходит в уравнение Карозерса $\bar{n} = \frac{1}{1-p}$, а в случае

$p \rightarrow 1$ имеем:

$$\bar{n}_n = \frac{1+r}{1-r}. \quad (2.221)$$

Справедливость последнего выражения многократно подтверждена экспериментально для процессов как с выделением НМС

(рис. 2.23), так и без его выделения (рис. 2.24).

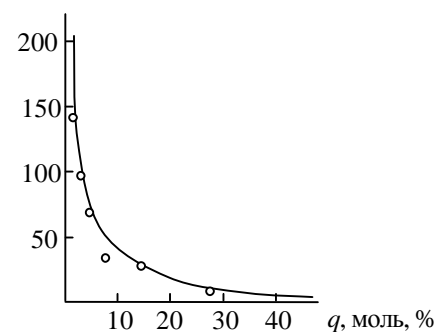


Рис. 2.23. Зависимость степени полимеризации продукта поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина от избытка кислоты q (кривая рассчитана по уравнению (2.221), точки – экспериментальные значения)

Рисунки подтверждают, что максимальная молекулярная масса достигается при равномолярном соотношении исходных мономеров а-а и б-б. Но иногда максимум молекулярной массы смещен в сторону некоторого избытка одного из мономеров. Это бывает, когда один из типов функциональных групп участвует в побочных превращениях, что изменяет баланс реакционных центров и делает необходимым его восстановление введением избытка этих групп.

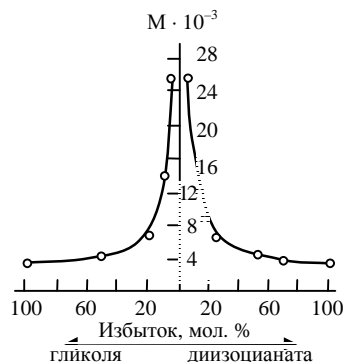
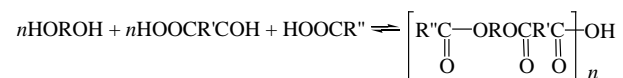
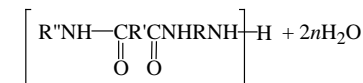


Рис. 2.24. Зависимость молекулярной массы полиуретана от соотношения гексаметилендиизоцианата и тетраметилентгликоля

Использование избытка одного из сомономеров – эффективный метод синтеза олигомеров с определенной молекулярной массой и концевыми группами одного типа (аминными, карбоксильными и т. д.). При этом максимальная молекулярная масса достигается также при эквивалентном соотношении функциональных групп. Последнее уравнение справедливо и для гетерополиконденсации мономера а-б или сомономеров а-а и б-б в присутствии монофункционального соединения, например для поликонденсации диолов и дикарбоновых кислот в присутствии монокарбоновой кислоты:



или для поликонденсации дикарбоновой кислоты с диамином в присутствии моноамина:



Стехиометрический разбаланс определяют в общем виде по формуле

$$r = \frac{N_a}{N_b + N_{b'}}, \quad (2.222)$$

где $N_{b'}$ – число молекул монофункционального соединения в системе.

Для поликонденсации мономера а-б в присутствии монофункционального соединения б' величину r находят из выражения

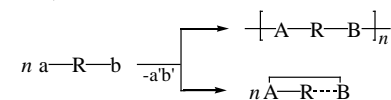
$$r = \frac{N_{ab}}{N_{ab} + 2N_{b'}}, \quad (2.223)$$

где $N_{ab} = N_a = N_b$ и равно числу молекул мономера а-б.

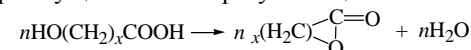
2.2.4. Побочные реакции циклизации и обмена на стадии образования макромолекул

Наряду с основными реакциями функциональных групп мономеров и олигомеров, приводящими к росту цепи в поликонденсационном процессе, возможны и другие превращения функциональных групп, чаще всего – реакции циклизации и обмена.

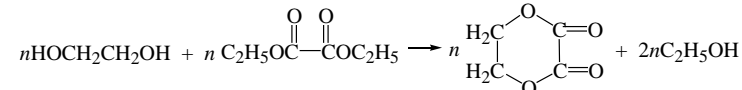
Реакции циклизации:



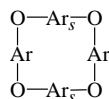
Например, при поликонденсации оксикислот $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$ с $x = 3$ и $x = 4$ преимущественно образуются циклические лактоны:



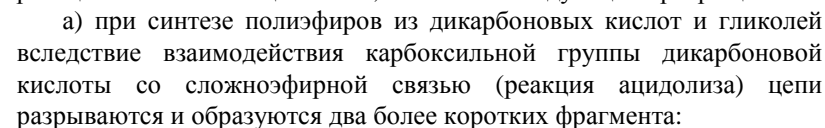
Мономеры типа а-а и б-б – этиленгликоль и диэтилоксалат – при взаимодействии также образуют циклический продукт:

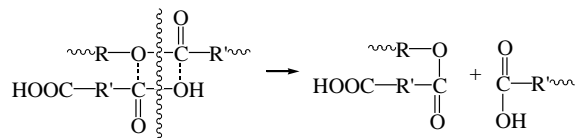


При поликонденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты наряду с линейным полимером образуются макроциклы с $m = 20\text{--}30$:

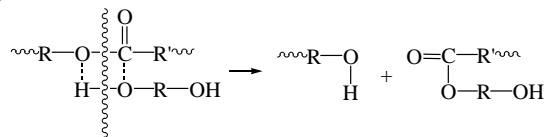


Совместное действие этих факторов на примере циклов, состоящих из CH_2 -групп, иллюстрирует рис. 2.25.

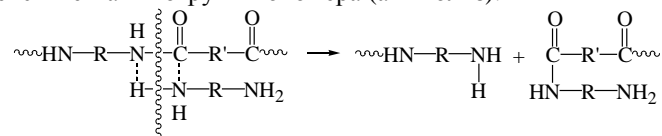




Аналогичная реакция может произойти и под действием гликоля (алкоголиз):

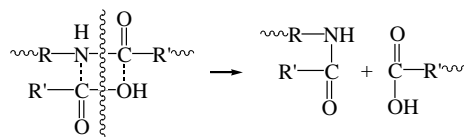


б) при образовании полиамидов наряду с ацидолизом образующихся цепей по амидным связям возможно их расщепление под действием аминогрупп мономера (аминолиз):

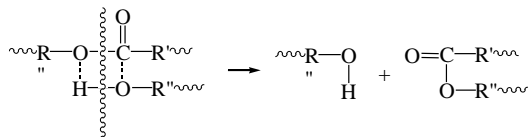


В случае обменных реакций с участием функциональных групп мономеров происходит уменьшение молекулярной массы образующегося полимера. По мере истощения мономеров в обменные реакции ацидолиза, алкоголиза или аминолиза вступают концевые функциональные группы образующихся олигомеров и полимеров:

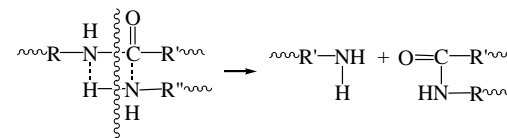
1) ацидолиз полиамида:



2) алкоголиз полиэфира:

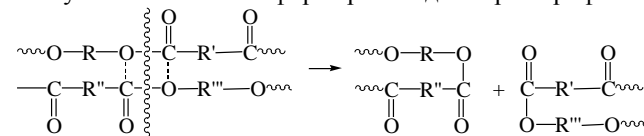


3) аминолиз полиамида:

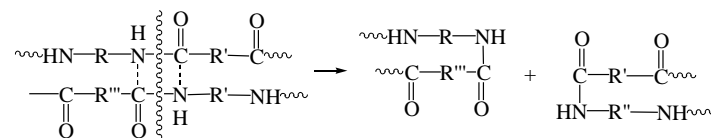


Характерной особенностью обменных реакций с участием концевых групп олигомеров и полимеров является то, что число цепей от такого взаимодействия не меняется (из двух образуется две), но меняется молекулярно-массовое распределение. Вероятность участия в них более длинных цепей выше (у них большее число межзвенных связей – сложноэфирных, амидных). Поэтому ацидолиз, алкоголиз и аминолиз выравнивают длину цепей, приближая молекулярно-массовое распределение к наиболее вероятностному ($M_w / M_n = 2$).

Макромолекулы могут реагировать друг с другом и без участия концевых функциональных групп непосредственно межзвенными связями (реакции межцепного обмена). Например, при взаимодействии макромолекул сложного полиэфира происходит Perez-терификация:



а при взаимодействии макромолекул полиамида – переамидирование:

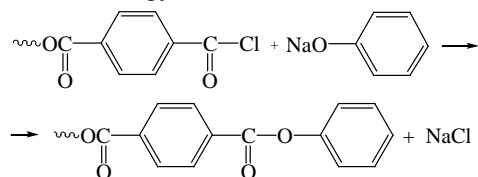


При использовании двух различных по природе полиэфиров или полиамидов на начальной стадии межцепного обмена возможно образование блок-сополимеров; при большей длительности этой реакции могут быть получены статистические сополимеры. В случае сополимеров в результате межцепного обмена выравнивается молекулярно-массовое распределение.

Стадия прекращения роста цепи включает два основных типа процессов: химическую дезактивацию концевых функциональных групп (потеря способности к росту цепи); превращения, приводящие

к образованию неактивных групп в данных условиях (при изменении условий поликонденсации способность к росту цепи возобновляется).

1. Дезактивация реакционных центров чаще всего заключается во взаимодействии их с монофункциональными соединениями:



Концевая бензоатная группа не способна к дальнейшему наращиванию цепи. Если долю вступивших в реакцию с монофункциональным соединением функциональных групп обозначить через p' , то при полном расходе этих групп (глубина превращения $p = 1$) их доля, израсходованная на образование цепных молекул, будет равна $(1 - p')$. Подставив это выражение вместо p в уравнение Карозерса, получим

$$\bar{n} = \frac{1}{1 - (1 - p')}, \quad \text{или} \quad \bar{n}_n = \frac{1}{p'}, \quad (2.224)$$

т. е. степень поликонденсации полимера обратно пропорциональна количеству монофункционального соединения, вступившего в реакцию. Это уравнение верно при $p = 1$. Если же $p < 1$, то

$$\bar{n}_n = \frac{1}{1 - p - p'}. \quad (2.225)$$

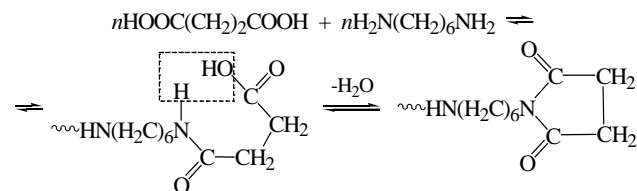
Если при поликонденсации протекает несколько параллельных реакций дезактивации и их доля в общей завершенности процесса составляет p'_1, p'_2, p'_3 , то суммарная относительная доля этих реакций равна $p' = p'_1 + p'_2 + p'_3$ при полном расходе функциональных групп.

$$\bar{n}_n = \frac{1}{p'_1 + p'_2 + p'_3}, \quad \text{или} \quad \frac{1}{\bar{n}_n} = p'_1 + p'_2 + p'_3. \quad (2.226)$$

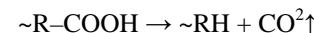
Уравнения (2.226) универсальны и применимы для большого числа реакций прекращения роста цепи.

Дезактивация функциональных групп может происходить не только при реакции с монофункциональным соединением, но и

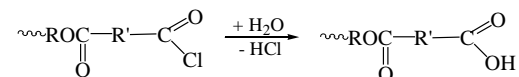
вследствие циклизации с участием концевой группы или какого-либо ее побочного превращения. Например, при поликонденсации гексаметилендиамина и янтарной кислоты в расплаве рост цепи прекращается из-за внутримолекулярной циклизации:



Для процессов поликонденсации с участием дикарбоновых кислот при повышенных температурах характерно декарбоксилирование:



При взаимодействии дифенолятов двухатомных фенолов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот могут протекать побочные реакции гидролиза хлорангидридных групп с образованием карбоксильных групп, неактивных в данных условиях:



Прекращение роста цепи при активных функциональных группах обусловлено следующими основными причинами:

1) достижение термодинамического равновесия (для обратимых реакций), когда концентрация функциональных групп соответствует константе равновесия поликонденсации. Изменяя T , P , можно изменить K_p , а следовательно и концентрацию концевых групп, и молекулярную массу полимера;

2) наличие в системе одностипных неактивных групп, возникающих из-за неэквивалентности исходных мономеров. Например, если мономер а-а взят в избытке по отношению к мономеру б-б, то полимер содержит только концевые группы а. Введя дополнительно мономер б-б, можно увеличить молекулярную массу полимера;

3) понижение активности функциональных групп за счет расходования катализатора или понижения температуры T . При введении новой порции катализатора или повышении T поликонденсация возобновляется;

4) воздействие физических факторов (повышение вязкости η , выпадение полимера в плотный осадок, образование пространственной сетки), делающее функциональные группы неподвижными или недоступными.

2.2.5. Совместная поликонденсация

Совместная поликонденсация (сополиконденсация) – разновидность поликонденсации, при которой в образовании макромолекул участвует несколько мономеров (сомономеров). Образующийся полимер состоит из различных мономерных остатков и является поэтому сополимером. Естественно, что кроме молекулярной массы и характера молекулярно-массового распределения цепи такого сополимера должны характеризоваться и распределением составных повторяющихся звеньев вдоль цепи.

Состав поликонденсационного сополимера, как и в случае цепных процессов, определяется скоростью вступления сомономеров в полимерную цепь.

Трехмерная поликонденсация – поликонденсация мономеров, из которых хотя бы один имеет функциональность три и более. При трехмерной поликонденсации образуются полимеры пространственного сетчатого строения.

Полимеры такого типа образуются при поликонденсации изофталевой кислоты, этиленгликоля и триметилолметана, причем расстояние между узлами сетки будет возрастать с увеличением доли бифункционального диола.

На ранних стадиях трехмерной поликонденсации образуются разветвленные макромолекулы, имеющие каждая более двух концов. На более глубоких стадиях процесса происходит постепенное взаимодействие разветвленных макромолекул друг с другом с формированием сетчатой структуры с бесконечно большой молекулярной массой.

Характерной особенностью трехмерной поликонденсации является то, что процесс никогда не доходит до конца, т. е. в реакционной системе всегда остаются непрореагировавшие функциональные группы.

2.2.6. Методы реализации ступенчатых реакций синтеза полимеров. Поликонденсация в расплаве

Ступенчатые поликонденсационные процессы подразделяют:

1) по фазовому состоянию реакционной системы (на гомо- и гетерофазные) (табл. 2.20);

2) по месту нахождения реакционной зоны (на гомо- и гетерогенные) (табл. 2.21).

Система может быть гетерофазной (компоненты реакционной смеси образуют более одной фазы), но гомогенной (реакция образования макромолекул протекает только в одной из фаз), например эмульсионная поликонденсация или поликонденсация в растворе с выпадением полимера из раствора. В каждом способе проведения поликонденсации определенным образом сочетаются фазовое состояние системы и место протекания реакции образования межзвенных связей. С местонахождением реакционной зоны связаны основные закономерности процесса; в свою очередь, местонахождение реакционной зоны зависит от конкурирующих процессов массопереноса и химических превращений. Практически наиболее важными вариантами осуществления ступенчатых процессов синтеза полимеров являются поликонденсация во внутренней кинетической области (все виды гомофазной поликонденсации, кроме твердофазной, и эмульсионная поликонденсация), а также реакции полимерообразования во внешней кинетической и внутренней диффузионной областях (различные виды межфазной поликонденсации).

Таблица 2.20

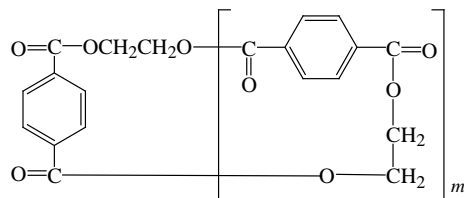
Способы проведения поликонденсации

Реакционные системы	Характеристика места протекания реакции	Метод поликонденсации
Гомофазная	Гомогенная	В расплаве, в растворе, в твердой фазе
Гетерофазная	Гомогенная	В эмульсии, в растворе с выпадением полимера
Гетерофазная	Гетерогенная	На границе раздела фаз «жидкость – жидкость», «жидкость – газ»

Таблица 2.21

Местонахождение реакционной зоны при поликонденсации

Область протекания поликонденсации	Лимитирующая стадия	Реакционная зона	Метод поликонденсации
Внутренняя кинетическая	Химическое взаимодействие	Полный объем зоны	В расплаве, в растворе, в эмульсии



в количестве 1,3–1,7%. Так как изменение концентрации мономеров при поликонденсации в расплаве невозможно, то единственным путем воздействия на относительное содержание циклов в реакционной смеси является изменение температуры (рис. 2.26).

Обменные реакции при равновесной поликонденсации протекают как с участием функциональных групп мономеров и олигомеров, так и по межцепному типу. Протекание деструктивных реакций подтверждает следующее. Если в предварительно полученный полиамид ввести какое-то количество кислоты-мономера и выдержать смесь в условиях, близких к использованному для синтеза, то под действием кислотных групп мономера произойдет частичная деструкция цепей полимера (ацидолиз) и установится новое равновесное состояние. Молекулярная масса полученного таким путем частично деструктированного вследствие ацидолиза полимера будет такой же, какая была бы достигнута при синтезе полимера с тем же избытком кислоты, введенной в исходную мономерную смесь:

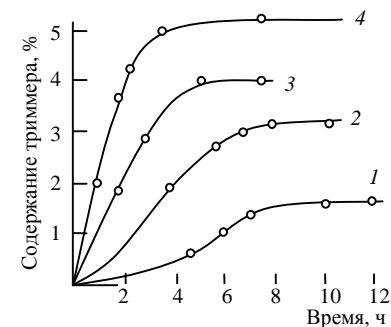
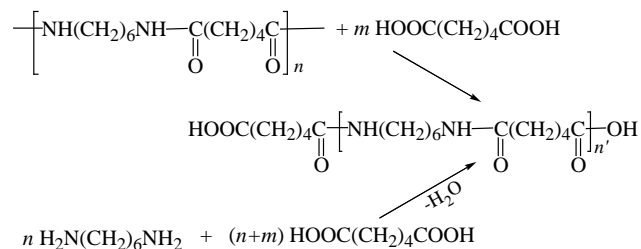


Рис. 2.26. Изменение содержания циклического тримерного олигоэтилтерефталата в процессе синтеза при различных температурах, °С: 1 – 310; 2 – 320; 3 – 330; 4 – 340

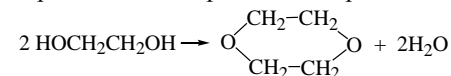
В этой схеме $n' = \frac{1+r}{1-r}$ при

$$r = \frac{2n[\text{NH}_2]}{2n[\text{COOH}] + 2m[\text{COOH}]} = \frac{n[\text{NH}_2]}{(n+m)[\text{COOH}]} \quad (2.227)$$

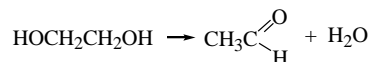
Протекание реакций межцепного обмена подтверждается тем, что при кратковременном нагревании (0,5–1 ч) при 250–270°C двух различных алифатических полиамидов образуется их блок-сополимер; дальнейшее нагревание при этой температуре уже через 3–5 ч приводит к образованию статистического сополимера.

2.2.7. Побочные реакции при поликонденсации в расплаве. Влияние основных факторов на процесс

Побочные реакции обусловлены, как правило, высокими температурами и протекают как с исходными мономерами, так и с образующимися полимерами. Например, на ранних стадиях синтеза полиэтилен-терефталата из этиленгликоля и терефталевой кислоты этиленгликоль кроме основной реакции поликонденсации участвует также в побочных реакциях дегидратации с образованием диоксана:



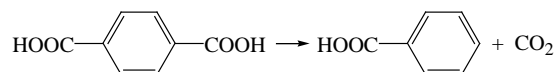
ацетальдегида:



и диэтиленгликоля:



Терефталевая кислота может подвергаться декарбоксилированию:



Все эти превращения нарушают необходимое для образования высокомолекулярного полимера эквивалентное соотношение функциональных групп и приводят к понижению молекулярной массы полиэтилентерефталата.

Образующийся при поликонденсации в расплаве полиэтилентерефталата при высокой температуре может подвергаться побочным деструктивным превращениям: частично разлагаться с выделением ацетальдегида, CO и CO₂.

С увеличением степени конверсии молекулярная масса расплавленного полимера возрастает, причем особенно сильно в области высоких степеней завершенности поликонденсации.

Влияние температуры. Повышение температуры обратимой поликонденсации в расплаве увеличивает скорость и прямой, и обратной реакций; в результате равновесие достигается быстрее. При этом для эндотермических процессов K_p увеличивается, а для экзотермических уменьшается по уравнению

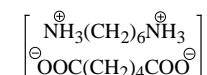
$$\frac{d(\ln K_p)}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (2.228)$$

где ΔH – тепловой эффект реакции.

Однако в большинстве случаев повышение температуры увеличивает скорость процесса и молекулярную массу образующегося в расплаве полимера. Это обусловлено ускорением основной реакции полимерообразования за счет более полного удаления низкомолекулярного продукта (если он образуется и летуч) и сдвигом равновесия в сторону образования полимера.

Соотношение мономеров. Зависимость степени поликонденсации образующихся в расплаве макромолекул от соотношения мономеров подчиняется уравнению (2.221).

Однако даже при равномолярном исходном соотношении мономеров оно может нарушаться за счет протекающих при повышенных температурах побочных превращений мономеров или возгонки одного из них. Поэтому для поддержания равномолярного соотношения мономеров при поликонденсации в расплаве прибегают к специальным приемам. Так, при синтезе полиамидов вместо смеси диамин и дикарбоновой кислоты используют их соль, например соль адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (АГ-соль):



При синтезе полиэфиров следят за содержанием концевых групп OH[−] или COOH и при появлении избытка каких-либо из них добавляют мономер с другими группами для поддержания эквивалентного соотношения. Если известно, какие функциональные группы расходуются в побочных превращениях, то за ходом поликонденсации можно следить по изменению вязкости расплава проб полимера (или их растворов) и вводить дополнительные количества мономера, расходуемого в побочных реакциях.

Продолжительность процесса. Обратимые реакции в расплаве протекают медленно, иногда десятки часов. Это обусловлено поликонденсационным равновесием: для получения максимальной молекулярной массы полимера необходимо достичь положения равновесия; вблизи же равновесия скорость прямой реакции очень мала из-за возрастания скорости обратного процесса.

Обычно для ускорения поликонденсации в расплаве используют три основных приема:

- 1) удаление (или связывание) побочного низкомолекулярного соединения;
- 2) проведение начальных стадий при повышенных температурах;
- 3) применение катализаторов, не влияющих на положение конденсационного равновесия, но ускоряющих его достижение.

На рис. 2.27 показано изменение степени поликонденсации в обратимом процессе в расплаве при различных температурах.

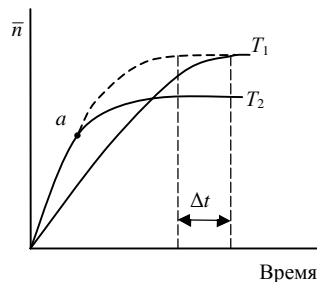


Рис. 2.27. Влияние температуры на степень полимеризации в процессе обратимой поликонденсации при двух температурах ($T_2 > T_1$)

При температуре T_2 на начальной стадии процесса достигается более высокая молекулярная масса, но при равновесии она оказывается ниже в соответствии с уравнением $\bar{n} = \sqrt{\frac{K_p}{[z]}}$, где $[z]$ – количество побочного низкомолекулярного продукта.

При понижении температуры от T_2 до T_1 (точка a) нарастание молекулярной массы будет происходить в соответствии с зависимостью для низкотемпературного процесса (пунктир на рис. 2.27). Выигрыш во времени при таком ведении поликонденсации соответствует отрезку Δt на оси времени.

Катализ поликонденсации. Катализатор для поликонденсации обычно выбирают на основании данных по соответствующим реакциям монофункциональных соединений. В качестве катализаторов для поликонденсации диизоцианатов и спиртов используют третичные амины.

Обычно скорость каталитической поликонденсации пропорциональна количеству катализатора. Однако катализатор ускоряет лишь достижение равновесия, т. е. максимальной молекулярной массы, но никак не влияет на ее значение, которое определяется не скоростями реакций, а константой термодинамического равновесия.

Разные катализаторы неодинаково влияют как на скорость процесса (скорость нарастания вязкости полимера), так и на

максимальное значение молекулярной массы (вязкости) (рис. 2.28).

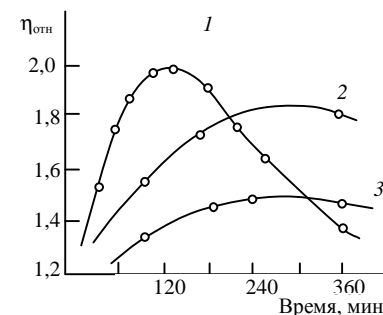


Рис. 2.28. Изменение относительной вязкости полиэтилентерефталата при поликонденсации в присутствии различных катализаторов:
1 – $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-}n)_4$; 2 – Sb_2O_3 ; 3 – $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2$

Изменение вязкости ($\eta_{\text{отн}}$) полиэтилентерефталата при поликонденсации в присутствии различных катализаторов. Очевидно, что различная вязкость одного и того же полимера при поликонденсации в присутствии различных катализаторов связана не с изменением положения равновесия ($K_p = \text{const}$ при одной и той же температуре), а с интенсивностью протекающих побочных реакций. О том что в этом случае протекают побочные превращения макромолекул, свидетельствует уменьшение вязкости полимера после достижения ею максимального значения.

В связи с возможным участием катализаторов в побочных реакциях их применяют, как правило, в небольших количествах.

Кинетические закономерности поликонденсации в расплаве. Начальные стадии процесса, полученные без учета обратных реакций, описываются уравнениями (2.204)–(2.205), (2.207).

Поскольку формирование макромолекул происходит на завершающих этапах поликонденсации, то в кинетических расчетах этих стадий необходимо учитывать обратимость поликонденсации. Для эквивалентного соотношения функциональных групп $[a]_0 = [b]_0$ и степени завершенности процесса p получено:

$$\frac{dp}{dt} = k_1 \left[1 - \frac{[z]n}{K_p} (n-1) \right], \quad (2.229)$$

где $K_p = k_1 / k_2$.

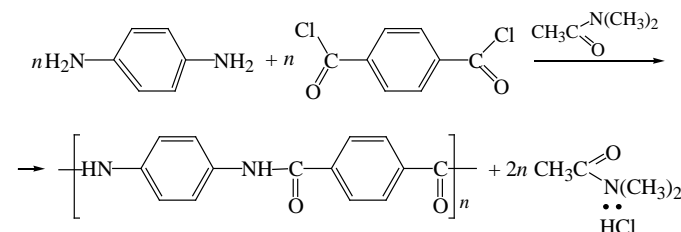
Особенностью глубоких стадий поликонденсации в расплаве является взаимодействие функциональных групп в высоковязкой среде образующегося полимера, когда скорость реакции полимерообразования определяется не реакционной способностью функциональных групп, а скоростью диффузии реакционных центров макромолекул друг к другу. Высокая вязкость расплава затрудняет также и удаление низкомолекулярного соединения. Скорость возрастания степени поликонденсации значительно выше при протекании процесса в более тонком слое расплава, т. е. лимитирующей стадией поликонденсации в расплаве является удаление побочного низкомолекулярного соединения из массы расплава полимера.

2.2.8. Поликонденсация в растворе

Использование растворителя резко снижает вязкость реакционной системы и исключает (или существенно понижает) отмеченные выше диффузионные ограничения во взаимодействии функциональных групп на завершающих стадиях процесса. Это приводит к повышению как скорости процесса, так и глубины превращения и способствует образованию более высокомолекулярных продуктов. Кроме того, по сравнению с поликонденсацией в расплаве улучшается теплообмен, исключаются местные перегревы реакционной смеси и связанные с ними деструктивные процессы. Но при поликонденсации в растворе есть и недостатки:

- 1) побочные реакции с участием растворителя;
- 2) меньшая эффективность использования объема реакционной аппаратуры;
- 3) наличие дополнительных стадий осаждения полимера, регенерации и очистки растворителя.

Тем не менее, этот метод занимает в промышленности второе место. Ряд полимеров может быть синтезирован и переработан только в растворе (ароматические полиамиды и ароматические полиэфиры, полиимиды). Например, поли-*n*-фенилентеревфаламид получают поликонденсацией *n*-фенилендиамин и дихлорангидрида терефталевой кислоты в среде *N,N'*-диметилацетамида с добавлением неорганических солей:



Назначение растворителя при поликонденсации в растворе сводится к растворению исходных мономеров и образующегося полимера, к облегчению удаления побочного низкомолекулярного соединения (отгонка в виде азеотропа, химическое связывание), к ускорению основной реакции ступенчатого роста цепей, к изменению в соотношении реакций роста цепи и циклизации.

При поликонденсации с выделением воды в качестве низкомолекулярного соединения часто используют растворители, образующие с ней низкикипящие азеотропные смеси. Так, если добавить к реакционной смеси толуол ($T_k = 110,8^\circ\text{C}$), то при нагревании вода будет отгоняться в виде 20%-ного (по содержанию H_2O) азеотропа при $84,1^\circ\text{C}$. Вода удаляется быстро и более полно, а поликонденсационное равновесие смещается в сторону образования более высокомолекулярного полимера. Такой вариант поведения процесса обычно называют азеотропной поликонденсацией.

В приведенной выше реакции образования поли-*n*-фенилентеревфаламида и в некоторых других реакциях дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами выделяющийся HCl связывают амидными растворителями (диметилформамид, диметилацетамид, *N*-метилпирролидон), а также третичными аминами (пиридин, триэтиламин). В их отсутствии HCl вступает в реакцию с исходными диаминами с образованием неактивных или малоактивных дигидрохлоридов.

Природа растворителя сложным образом связана со скоростью основной реакции роста цепи при поликонденсации: обычно скорость этого процесса определяется полярностью растворителя, его сольватирующей способностью и термодинамическим качеством по отношению к образующемуся полимеру. Влияние поликонденсационной среды чаще изучают на соответствующих модельных реакциях низкомолекулярных соединений. В качестве примера приведены константы скоростей модельных реакций –

нитроанилина с бензоилхлоридом в среде различных растворителей при 100°C:

Растворитель	CCl	Изопропанол	Бензол	Нитробензол	Бензонитрил
k , л/моль	0,36	1,00	1,41	36,1	300

Видно, что в зависимости от природы растворителя скорость реакции может изменяться на три порядка. Аналогичные эффекты проявляются и при конденсации мономеров; они способствуют повышению глубины превращения и образованию более высокомолекулярных полимеров.

Однако при использовании данных о скоростях модельных реакций нужно учитывать возможность уменьшения константы скорости соответствующей реакции образования макромолекул. Это происходит как вследствие повышения вязкости раствора, так и в тех случаях, когда используемый растворитель является термодинамически плохим – макромолекулы в нем сворачиваются в плотные клубки, внутри которых могут оказаться концевые функциональные группы, не способные к последующим реакциям роста цепей из-за диффузионных ограничений. На рис. 2.29 приведена зависимость константы скорости синтеза поликарбоната поликонденсацией дифенилолпропана с его бисхлорформиатом от диэлектрической проницаемости ϵ смешанного растворителя:

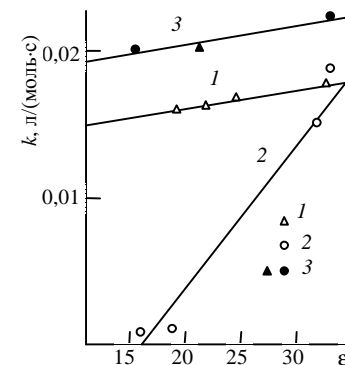
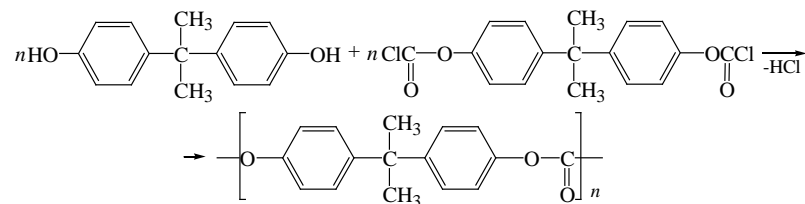


Рис. 2.29. Зависимость константы скорости поликонденсации дифенилолпропана с его бисхлорформиатом (синтез поликарбоната) от диэлектрической проницаемости смешанного растворителя: 1 – смесь «нитробензол – *n*-дихлорбензол»; 2 – «нитробензол – декалин»; 3 – модельная реакция $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{ClC}(=\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$ в обеих смесях

Прямые 1 и 2 отличаются лишь природой второго компонента в смеси растворителей: дихлорбензол понижает только диэлектрическую проницаемость среды и не влияет на конформационное строение молекулы в растворе; декалин также понижает диэлектрическую проницаемость, но одновременно, являясь осадителем для полимера, способствует сворачиванию его макромолекул в клубки, плотность которых возрастает с увеличением доли декалина в смеси. Вместе с увеличением доли декалина (уменьшением диэлектрической проницаемости среды) резко уменьшается скорость поликонденсации – при таком же значении ϵ в смеси с *n*-дихлорбензолом она на 1,5 порядка выше. В то же время скорость реакции полимерообразования остается ниже скорости модельных реакций низкомолекулярных веществ, причем на последнюю не влияет природа смеси растворителей. С понижением концентрации мономера в растворе возрастает доля реакций циклизации из-за уменьшения вероятности межмолекулярных взаимодействий функциональных групп. Однако в зависимости от природы растворителя доля реакций циклизации может существенно изменяться, что видно на примере выхода циклического лактама в процессе поликонденсации в среде различных растворителей 4-тио- ϵ -аминокапроновой кислоты:

Растворитель	Метилацето- фенон	Диметила- цетамид	Метанол	Диметил- формамид
Выход циклического лак- тама, %	5,1	17,4	35,8	49,2

Кроме отмеченных выше воздействий на процесс поликонденсации растворитель может изменять константу поликонденсационного равновесия, а также интенсивность побочных реакций мономеров.

Влияние основных факторов на поликонденсацию в растворе.

Как и при поликонденсации в расплаве, молекулярная масса образующегося в растворе полимера возрастает с повышением глубины превращения и уменьшением содержания примесей монофункциональных соединений.

Важным является выбор оптимальной концентрации мономеров.

Обычно максимальная молекулярная масса полимера достигается при средних концентрациях реагирующих веществ (рис. 2.30).



Рис. 2.30. Общий вид зависимости молекулярной массы полимера от концентрации мономеров при поликонденсации в растворе

Как полагают, при низких концентрациях мономеров уменьшение молекулярной массы связано с увеличением относительной доли примесей и монофункциональных соединений; при высоких концентрациях рост цепей прекращается вследствие возрастания вязкости и связанных с ней диффузионных ограничений. Как и при поликонденсации в расплаве, максимальная молекулярная масса в случае протекания процесса в растворе достигается при эквивалентном соотношении функциональных групп реагирующих мономеров.

Влияние температуры. В зависимости от температурного режима поликонденсацию в растворе условно подразделяют на низкотемпературную (до 100°C) и высокотемпературную (выше 100°C). При сравнительно низких температурах осуществляют взаимодействие дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами (синтез полиамидов), дифенолами в присутствии акцепторов HCl (низкотемпературный акцепторно-каталитический синтез сложных полиэфиров), амидами (мочевино- и меламинальдегидные полимеры), аминами (синтез анилиноформальдегидных олигомеров) и др.

Влияние температуры в более низких интервалах может быть разнообразным: молекулярная масса полимера может уменьшаться или увеличиваться с повышением температуры; иногда наблюдаются случаи экстремальной зависимости (рис. 2.31).

Бимодальные зависимости типа приведенной на рис. 2.31 обычно обусловлены протеканием трех различных по механизму реакций роста цепей: некаталитической, каталитической за счет основного катализа, каталитической за счет нуклеофильного катализа. Изменение соотношения этих трех реакционных потоков и обуславливает сложную зависимость приведенной вязкости полимера от температуры. Эта бимодальная зависимость аналогична температурной зависимости между скоростью поликонденсации и молекулярной массой образующегося полимера.

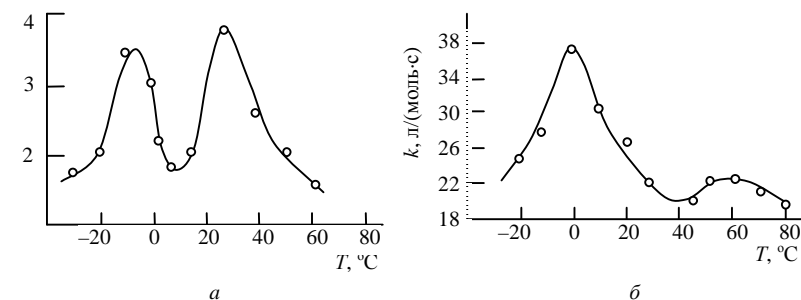
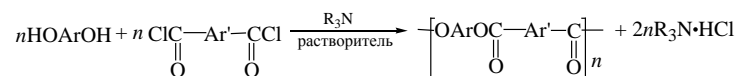


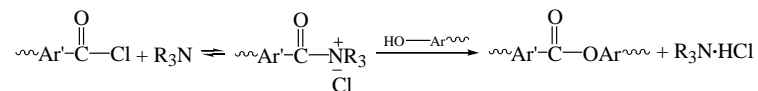
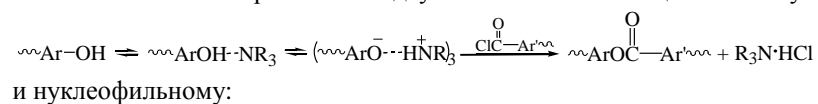
Рис. 2.31. Температурная зависимость приведенной вязкости полимера (а) и константы скорости реакции модельных веществ (б):
а – поликонденсация дихлорангидрида терефталевой кислоты с 2,2'-дихлор-4,4'-диоксифенилпропаном; б – реакция м-хлорбензоилхлорида с о-хлорфенолом

Высокотемпературную поликонденсацию используют в случае мономеров с относительно низкой реакционной способностью.

Влияние бинарных растворителей. Бинарные растворители часто используют для ускорения стадии образования макромолекул, повышения глубины превращения функциональных групп и, тем самым, молекулярной массы. Так, для синтеза сложных ароматических полиэфиров (полиарилатов) часто применяют смесь неполярного растворителя – третичного амина:



В этом случае третичный амин выполняет сложную функцию, являясь как акцептором выделяющегося HCl, так и катализатором. Катализ сложный и протекает по двум механизмам – общесосновному:



Для синтеза ароматических полиарилатов взаимодействием дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот и ароматических диаминов наиболее эффективными оказались смеси некоторых амидных растворителей.

Из рис. 2.32 видно, что в смеси двух амидных растворителей образуется высокомолекулярный полимер. В то же время в других смесях (линия 3 на рис. 2.32) образуется низкомолекулярный продукт. Этот эффект объяснен образованием в смесях с гексаметилфосфотриамидом комплекса между молекулами растворителя, который обладает большей растворяющей способностью по отношению к полимеру.

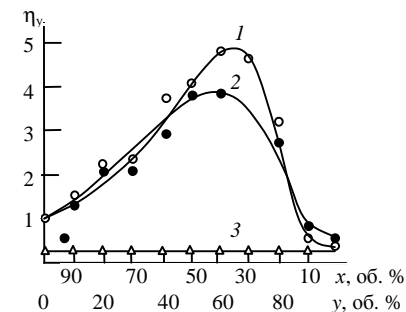


Рис. 2.32. Зависимость удельной вязкости 1%-ного раствора поли-*n*-фенилтерефаламида от состава бинарной смеси растворителей, использованной при синтезе:
1 – гексаметилфосфотриамид (x) + N-метил-α-пирролидон (y);
2 – гексаметилфосфотриамид (x) + диметилацетамид (y);
3 – N-метил-α-пирролидон (x) + диметилацетамид (y)

Еще одним приемом для повышения растворяющей способности растворителя является введение в его состав солей некоторых металлов: LiCl, CaCl₂, MgCl₂ и др. Как следует из рис. 2.33, введение LiCl в состав диметилацетамида при синтезе поли-*n*-фенилтерефаламида в несколько раз повышает вязкость этого полимера при оптимальном содержании добавки.

Этот эффект связан с увеличением скорости реакции поликонденсации вследствие повышения растворяющей способности амидно-солевого растворителя. Однако в ряде случаев введение добавок солей металлов оказывает отрицательное влияние на ход поликонденсации вследствие интенсификации побочных реакций.

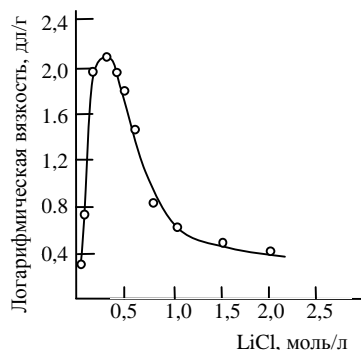


Рис. 2.33. Изменение логарифмической вязкости поли-*n*-фенилентеревфаламида при синтезе в диметилацетамиде от концентрации LiCl в реакционной среде

Самопроизвольное выделение полимера из раствора. В ряде случаев из-за недостаточной растворяющей способности растворителя наблюдается выделение полимера из раствора, что вызывает отклонение от закономерностей, рассмотренных выше. В отличие от гомогенного процесса почти сразу после выпадения полимера из раствора прекращается рост его молекулярной массы (рис. 2.34), поскольку в осадке реакции между функциональными группами затруднены, так же как и реакции между олигомерами в растворе и цепными молекулами в осадке.

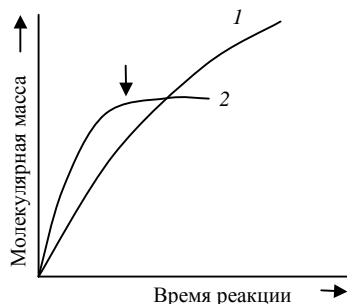


Рис. 2.34. Нарастание молекулярной массы полимера в процессе поликонденсации в гомогенном растворе (1) и с выпадением полимера из раствора (2) (стрелкой отмечено время выделения полимера из раствора)

Несмотря на это, в некоторых случаях удается достичь довольно высоких значений молекулярной массы полимера даже при его выпадении из раствора: поли-*n*-фенилентеревфаламид выпадает из амидно-солевой системы, однако к моменту выпадения вследствие высокой растворяющей способности этой системы успевают сформироваться сравнительно длинные цепи. Для сложных систем, в которых возможны явления ассоциации и структурообразования, затруднено определение таких критериев качества растворителя, как параметр растворимости или константы Хаггинса, поэтому за степень сродства полимера и растворителя или растворяющей способности среды принимают степень набухания. В ряде случаев замечено, что с ростом степени набухания полимера, выпадающего из растворителя при синтезе, но набухающего в нем, возрастает длина образующихся макромолекул. Примером является синтез полиарилатов акцепторно-каталитической поликонденсацией дихлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина (рис. 2.35).

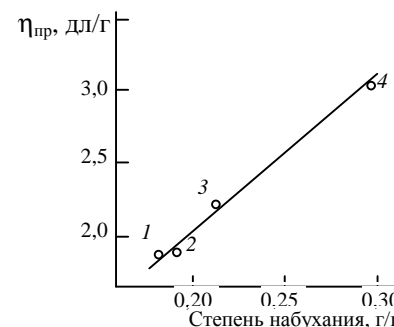


Рис. 2.35. Изменение приведенной вязкости полиарилата на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина в зависимости от степени набухания полимера в растворителе: 1 – ацетон; 2 – метилэтилкетон; 3, 4 – смеси «ацетон – бензол» в объемном соотношении 88 : 12 (3) и 69 : 31 (4)

Из изложенного видно, что наиболее характерно выпадение из раствора жесткоцепных полимеров: чем жестче цепи, тем при более низкой концентрации начнется выпадение полимера из раствора. Следовательно, чем более жесткая макромолекула, тем при более низких концентрациях полимера он будет получаться

высокомолекулярным.

Эта закономерность наиболее отчетливо прослеживается на примере синтеза в растворе ароматических полиарилатов с различным содержанием ароматических циклов параструктуры (рис. 2.36).

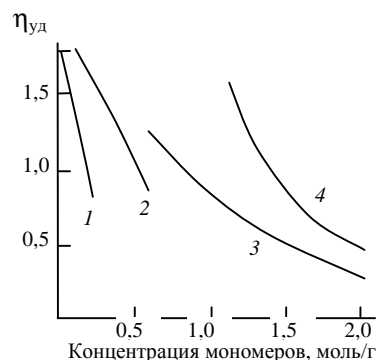
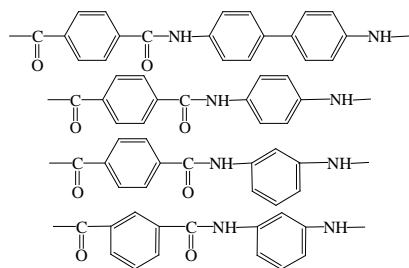


Рис. 2.36. Зависимость удельной вязкости ароматических полиамидов различного строения от концентрации мономеров в исходной реакционной смеси.

Формула составного повторяющегося звена полиамидов:



Увеличение доли *m*-фениловых фрагментов в цепи приводит к существенному повышению ее гибкости и, как следствие, к повышению концентрации, при которой полимер может быть синтезирован высокомолекулярным.

Таким образом, поликонденсация с выделением полимера из раствора является довольно сложным процессом, подверженным влиянию многих факторов; тем не менее этот процесс имеет большое промышленное значение (синтез термостойких ароматических

полиарилатов).

2.2.9. Эмульсионная поликонденсация

Эмульсионная поликонденсация протекает в двухфазной системе, в которой реакционной зоной является объем одной из фаз, а лимитирующей стадией процесса – химическая реакция образования макромолекулы, так как процессы массопереноса и диффузии протекают быстрее поликонденсации. Несмотря на гетерогенность системы, поликонденсация протекает в каплях одной из фаз, как в растворе, во внутренней кинетической области.

Эмульсионной поликонденсацией синтезируют ароматические полиамиды и полиэфиры, полистирол, поливинилхлорид и другие полимеры. Для эмульсионной поликонденсации, протекающей в гетерогенной системе, должно соблюдаться условие $\delta > r_k$, где δ – глубина проникновения реакционной зоны внутрь реакционной фазы; r_k – радиус капли реакционной фазы (эмульсия – гетерогенная система «жидкость – жидкость», диспергированная каким-либо образом до определенных размеров частиц дисперсной фазы).

Глубину проникновения определяют из уравнения

$$\delta = \left(\frac{D^*}{k[M]} \right)^{0,5}, \quad (2.230)$$

где D^* – эффективный коэффициент диффузии; k – константа скорости реакции роста цепи; $[M]$ – концентрация мономера.

Из условия $\delta > r_k$ и уравнения (2.230) следует, что ускорение процессов переноса мономеров в реакционную зону (рост D^*) и уменьшение скорости реакции будут способствовать протеканию поликонденсации по эмульсионному методу. Следовательно, к эмульсионной поликонденсации более склонны не очень активные мономеры (k не очень велико), а уменьшение концентрации мономеров также будет способствовать «объемному» течению процесса в капле.

Эффективный коэффициент диффузии для гетерогенных систем «жидкость – жидкость» пропорционален коэффициенту распределения:

$$D^* \sim k_{\text{распр}} \sim C_1 / C_2, \quad (2.231)$$

где C_1 , C_2 – концентрации реагентов в реакционной и нереакционной

фазах соответственно.

Значит, для эмульсионной поликонденсации необходимы системы с большим коэффициентом распределения мономеров между фазами.

Чаще всего эмульсионную поликонденсацию проводят в водно-органических системах, в которых реакционная фаза органическая или в ней преимущественно должны находиться исходные реагенты. В случае если один из мономеров хорошо растворим в водной фазе, его концентрацию в ней понижают введением высаливателей (NH_4Cl , NaCl , MgCl_2) или щелочей, образующих соли при нейтрализации кислого побочного продукта (HCl). Применение высаливателей необходимо в случае смешивающихся с водой органических растворителей: двухфазная система тогда состоит из водного раствора высаливателя и раствора реагентов в органической фазе.

Основными критериями для отнесения процесса взаимодействия двух мономеров к эмульсионной поликонденсации являются:

1) возрастание молекулярной массы с увеличением глубины превращения функциональных групп, т.е. подчинение процесса зависимости (2.215) характерной для поликонденсации в расплаве и растворе;

2) зависимость молекулярной массы от соотношения реагирующих функциональных групп, т.е. подчинение уравнению (2.221).

Влияние продолжительности процесса, соотношения мономеров и примесей монофункциональных соединений в эмульсионной поликонденсации такое же, как и при осуществлении процессов в растворе: молекулярная масса возрастает с увеличением продолжительности процесса (выхода полимера) и уменьшается при использовании избытка одного из мономеров или при наличии монофункционального соединения.

Повышение температуры, как правило, способствует уменьшению длины образующихся цепей за счет интенсификации побочных реакций (обычно – гидролиза хлорангидридных групп). Однако в случаях улучшения растворимости мономера в органической фазе с повышением температуры молекулярная масса может и повышаться.

Перемешивание при эмульсионной поликонденсации способствует повышению молекулярной массы полимера вследствие интенсификации массопереноса из водной фазы в органическую, где

протекает основной процесс роста макромолекул.

Высаливатели (хорошо растворимые в воде неорганические соли) применяют для увеличения коэффициента распределения водорастворимого мономера в органической фазе и для регулирования состава фаз, особенно на основе взаимосмешивающихся жидкостей. Акцептор необходим для связывания выделяющегося HCl , который в случае использования диаминов блокирует аминогруппы по реакции $\sim\text{RNH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \sim\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}$. Во многих случаях роль высаливателя и акцептора может играть одно и то же соединение, например Na_2CO_3 . Применение высаливателей приводит к возрастанию длины образующихся цепей, причем до значительной концентрации высаливателя в водной фазе зависимость логарифмической вязкости раствора полимера от концентрации соли имеет прямолинейный характер.

Существенную роль играет также природа и количество акцептора, что иллюстрируют данные, приведенные в табл. 2.22.

Таблица 2.22
Логарифмическая вязкость полимера, дл/г, при синтезе в различных системах

Система	Акцептор		
	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaOH
Тетрагидрофуран – вода	–	1,29	1,04
Циклогексанон – вода	1,27	1,26	0,35

Видно, что лучшие результаты получаются при использовании акцептора средней силы (Na_2CO_3), который обладает сильным высаливающим действием и способствует расслоению системы на две фазы. Следовательно, основное достоинство эмульсионной поликонденсации (на примере взаимодействия дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами или диолами) – это разделение реакционной среды на две функциональные зоны. Первая зона – реакционная (органическая) фаза, в которой протекает основная реакция роста цепей и в которой условия для побочных реакций неблагоприятны. Вторая зона – нереакционная (водная) фаза, в которой основная реакция не идет, но успешно осуществляется вторичная реакция – нейтрализация побочного продукта.

Природа органической фазы играет очень важную роль в эмульсионной поликонденсации: для образования

высокомолекулярного полимера он должен быть растворим или хорошо набухать в органической фазе. Если скорость основной реакции высока, то, как и при поликонденсации в растворе, высокомолекулярный продукт может образоваться и в органической среде, не растворяющей или плохо растворяющей образующийся полимер. Наличие воды в органической фазе по-разному влияет на процесс: в случае синтеза полиамидов присутствие в органической фазе некоторого количества воды улучшает растворяющую способность среды и благоприятствует формированию более длинных макромолекул; в то же время при синтезе полиарилатов в системе «тетрагидрофуран – вода – NaOH – NaCl» удельная вязкость полимеров понижается при увеличении содержания воды в органической фазе. В последнем случае растворяющая способность реакционной фазы понижается из-за присутствия в ней воды.

Побочные реакции. В эмульсионной поликонденсации основной побочной реакцией является гидролиз исходных дихлорангидридов дикарбоновых кислот: именно интенсивностью этой реакции чаще всего и определяется молекулярная масса конечного полимера. Другой побочной реакцией может быть взаимодействие дихлорангидридов с растворителем, например с тетрагидрофураном или циклогексаном.

Необратимые процессы. Обычно эмульсионная поликонденсация является необратимой (значение константы равновесия K_p велико). Однако этим способом можно осуществлять и обратимую поликонденсацию. Так, завершающую стадию синтеза полиэтилентерефталата можно проводить в эмульсии в кремнийорганической жидкости при высоких температурах.

Проведение обратимой поликонденсации полиэтилентерефталата имеет ряд преимуществ: реакционная фаза отделена от атмосферы, что исключает побочные реакции окисления; значительно облегчены перемешивание и теплообмен; образуется полимер более высокой молекулярной массы.

Эти и другие преимущества эмульсионной поликонденсации делают ее весьма перспективной в промышленности, хотя в этом случае возникают проблемы с регенерацией и очисткой растворителей.

2.2.10. Межфазная поликонденсация в системах «жидкость – газ» и «жидкость – жидкость»

Влияние растворителя, конверсии, примесей монофункциональных соединений, соотношения мономеров, температуры. Межфазной называют поликонденсацию в гетерогенных системах, при которой процесс имеет не объемный (эмульсионный) характер, а поверхностный: реакционная зона локализована на границе раздела фаз или вблизи нее. При этом процесс может протекать в слое (части) реакционной зоны (внутренняя диффузионная область), собственно на границе раздела фаз, в лимитируемой диффузией мономеров неореакционной зоне (внешняя диффузионная область). Наиболее часто в межфазной поликонденсации встречаются первые два варианта.

При поликонденсации в слое реакционной зоны скорость процесса в нем существенно выше скорости диффузии мономеров, т. е. в соответствии с уравнением (2.230) $D^* \ll k[M]$ и мономер не успевает продиффундировать вглубь фазы (к центру капли). Это условие достигается при использовании высокореакционных мономеров (дихлорангидриды дикарбоновых кислот), а также мономеров с малым коэффициентом распределения в одной из фаз и диффузионным торможением процесса полимерной пленкой, образующейся на границе раздела.

При поликонденсации собственно на границе раздела исходные мономеры, как правило, нерастворимы в противоположных фазах, а скорость реакции в одной из фаз очень велика. Слой реакционной зоны настолько тонок, что не может считаться объемным; большое значение при этом имеют поверхностные (адсорбционные) свойства мономеров. Этот случай чаще реализуется при поликонденсации на границе раздела фаз «жидкость – газ», хотя возможен и в системе «жидкость – жидкость».

Межфазная поликонденсация в системе «жидкость – газ» более проста, так как газовая фаза не является реакционной. Пары мономера в смеси с инертным газом (иногда воздухом) контактируют с раствором другого мономера (продуванием потока паров через слой раствора). В зависимости от скорости продувания реализуется пузырьковый, или пенный, режим. Полимер образуется практически

сразу, обволакивая пленкой пузырек газа, проходящего через слой жидкости. При выходе пузырька из жидкости пленка рвется. Важную роль играет природа растворителя. Если газообразный мономер не растворим, так же как и образующийся полимер, то имеет место «чисто» межфазный процесс. При этом повышению молекулярной массы полимера способствует его набухание в жидкой среде. Когда мономер из газовой фазы или олигомеры растворимы в жидкой фазе и поступают в ее объем, поликонденсация в этой фазе идет при избытке находящегося в ней второго мономера, что способствует образованию низкомолекулярного полимера. Следовательно, для увеличения молекулярной

массы полимера нужно подавлять реакцию в объеме жидкой фазы, что достигается двумя способами: использованием мономеров, нерастворимых в жидкой среде (подаваемых с газовой фазой), исключением из реакции роста цепей мономера, поступившего из газовой в жидкую фазу, путем его побочного превращения.

Образование полимера с высокой молекулярной массой при низком его выходе показывает, что процесс подчиняется зависимости (2.215), а это является первой характерной особенностью межфазного процесса.

Предпочтительность воды как жидкой фазы определяется еще и тем, что она хорошо растворяет побочные низкомолекулярные продукты (HCl, NaCl, дигидрохлориды диаминов), облегчая их отвод из реакционной зоны, способствуя повышению молекулярной массы полимера.

Поликонденсацию на границе раздела фаз «жидкость – газ» чаще используют для синтеза полиамидов на основе растворимых в воде диаминов и дихлорангидридов дикарбоновых кислот. Мономеры должны отвечать следующим требованиям:

- быть весьма реакционноспособными;
- мономеры из газовой среды должны плохо растворяться в жидкой фазе;
- газообразные мономеры должны иметь значительное давление паров при температуре реакции;
- мономеры должны обладать поверхностно-активными свойствами.

Мономеры для жидкой фазы – диамины, алифатические диолы; для газовой фазы – оксалилхлорид, фосген, тиофосген, дихлорангидриды перфторированных кислот.

Повышение температуры увеличивает выход и молекулярную массу полимера, так как:

- понижается растворимость газообразного мономера в водной фазе;
- увеличивается время существования растущих цепей в набухом состоянии, что благоприятствует их росту;
- изменяется концентрация мономера в газовой фазе.

Соотношение мономеров влияет на выход и молекулярную массу полимера.

Межфазная поликонденсация в системе «жидкость – жидкость». Процесс протекает на поверхности раздела жидких фаз, каждая из которых содержит один из мономеров, или в части объемов фаз, прилегающих к границе раздела. Например, после осторожного сливания раствора дихлорангидрида дикарбоновой кислоты в органическом растворителе и водного раствора диамина при 20°C без перемешивания на границе образуется полимерная пленка; осторожным вытягиванием пленки можно продолжить процесс до исчерпания мономеров в обеих фазах.

Всегда в качестве одной из фаз используют воду. Для локализации реакционной зоны на поверхности раздела фаз скорости образования макромолекул должны быть большими, а процессы массопереноса мономеров из каждой фазы в зону реакции – медленными. Этим критериям удовлетворяют системы «дихлордиангидрид дикарбоновой кислоты – диамин» (константы скорости 10^4 – 10^5 л/(моль·с)).

Влияние природы органического растворителя. Для образования высокомолекулярного полимера необходимо его набухание в органической среде. В случае очень быстрых реакций межфазной поликонденсации в системе «вода – несмешивающаяся с ней органическая жидкость» молекулярная масса не зависит от природы органического растворителя. Степень набухания полимерной пленки определяет скорость диффузии через нее мономера, однако это имеет значение лишь в статических условиях процесса. На практике для ускорения процесса его проводят при интенсивном перемешивании, когда образующаяся пленка постоянно срывается с границы раздела фаз; роль набухания пленки незначительна.

Зависимость молекулярной массы полимера от глубины превращения при поликонденсации на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей неоднозначна (в отличие от расплава,

раствора, эмульсии). Как и в процессах на границе «жидкость – газ», здесь возможно получение высокомолекулярного полимера при малом его выходе. Иногда даже с повышением степени конверсии вязкость уменьшается (когда побочные реакции гидролиза функциональных групп протекают быстрее у мономера, чем на конце макромолекулы).

Примеси монофункциональных соединений уменьшают молекулярную массу полимера тем больше, чем лучше примеси растворимы в реакционной фазе.

При варьировании отношения мономеров путем изменения объемов фаз (исходная концентрация мономеров в каждой фазе постоянна) молекулярная масса полимера не меняется. Это свидетельствует о поверхностном характере процесса. Если же изменять соотношение мономеров путем варьирования их концентраций в фазах (при постоянном объеме фаз), то наблюдается изменение молекулярной массы полимера, но не так, как при гомогенной поликонденсации:

- изменение молекулярной массы начинается при больших (десятки и сотни процентов) отклонениях концентраций мономеров от оптимальных;
- максимальной молекулярной массе соответствует неэквивалентное соотношение мономеров;
- ветви кривой «молекулярная масса – избыток мономера» имеют ярко выраженный несимметричный характер.

Каждой концентрации мономера в одной фазе соответствует оптимальная концентрация второго мономера в другой фазе (когда молекулярная масса полимера максимальна). Значения $[\eta]$ в максимуме будут разные для разных исходных концентраций диамин (ДА) и дихлорангидрида (ДХА). При этом

$$\beta = \frac{[\text{ДХА}]}{[\text{ДА}]} = \text{const.} \quad (2.232)$$

Для большинства систем константа $\beta \approx 5-7$.

Влияние температуры на выход и молекулярную массу полимера неоднозначно. Чаще с повышением температуры молекулярная масса и выход уменьшаются в связи с возрастанием доли побочных процессов (например, гидролиз дихлорангидрида). Однако когда с возрастанием температуры повышается набухаемость полимерной пленки в органической фазе, возможно и увеличение молекулярной

массы.

Несмотря на преимущества гетерофазных методов (эмульсионного, межфазного) – высокая скорость процесса при умеренной температуре, получение высоких молекулярных масс, они имеют недостатки:

- дополнительные стадии синтеза и очистки дихлорангидридов, жесткие условия их хранения (защита от влаги воздуха);
- избыток (5–7-кратный) трудно регенерируемого реагента, например дихлорангидрида при межфазной поликонденсации с диаминами;
- значительный объем сточных вод, регенерация растворителей.

Выбор метода синтеза диктуется экономическими и экологическими факторами.

2.2.11. Твердофазная поликонденсация

При проведении поликонденсации в твердой фазе мономер или олигомер нагревают длительно при повышенной температуре, но ниже температуры плавления полимера (иногда и мономера). Повышенная температура (150–400°C) необходима для создания нужной амплитуды колебания молекул реагентов для сближения реакционных центров. В связи с определяющим влиянием диффузного фактора для поликонденсации в твердой фазе более пригодны мономеры типа а–b, так как в случае мономеров а–а и b–b взаимные контакты функциональных групп затруднены.

В зависимости от природы реагентов и температуры различают следующие разновидности поликонденсации:

- 1) собственно в твердой фазе ($T < T_{\text{пл}}$ полимера и мономера);
- 2) поликонденсация олигомеров в твердой фазе ($T < T_{\text{пл}}$ полимера, но $T > T_{\text{пл}}$ мономера). Начальная стадия протекает в расплаве, а вторая – поликонденсация олигомеров – в твердой фазе. Часто этот процесс осуществляют в твердых смесях, которым придана форма будущего изделия (реакционное формование);

3) трехмерная поликонденсация, которую, особенно на глубоких стадиях, можно рассматривать как твердофазную, поскольку реакционные центры закреплены в малоподвижной сетке;

4) линейная полициклизация при образовании полигетероариленов.

Твердофазная поликонденсация мономеров – наиболее типичный вариант процесса в твердой фазе. Мономерами являются:

алифатические аминокислоты, соли аминов и дикарбоновых кислот, твердые смеси дихлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов.

Реакция начинается при $T > T_{\text{пл}}$ мономеров ($T_{\text{пл}} - T \approx 5\text{--}20^\circ\text{C}$). Кинетические кривые имеют S-образный вид (рис. 2.37), скорость поликонденсации в твердой фазе существенно ниже, чем в расплаве и растворе, а энергия активации выше (табл. 2.23).

Таблица 2.23

Энергия активации поликонденсации E , кДж/моль

Поликонденсация	Аминоэнантовая кислота $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Аминопеларгоновая кислота $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
В расплаве	180	160
В твердой фазе	400	750

Энергия активации – эффективная величина, включающая собственно энергию активации химического взаимодействия, а также температурные коэффициенты увеличения подвижности реакционных центров и увеличения поверхности раздела «мономер – полимер». Удаление побочного низкомолекулярного соединения (вакуум, использование более дисперсных порошков) способствует росту молекулярной массы. Нарушение эквимольности и содержание монофункциональных веществ понижают молекулярную массу.

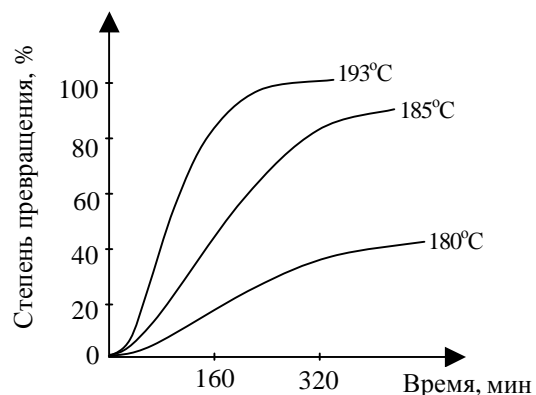


Рис. 2.37. Кинетические кривые поликонденсации в твердой фазе аминопеларгоновой кислоты

Твердофазная поликонденсация олигомеров возникает при поликонденсации мономеров в расплаве, когда синтезируемый полимер высокоплавкий или имеет высокую температуру размягчения.

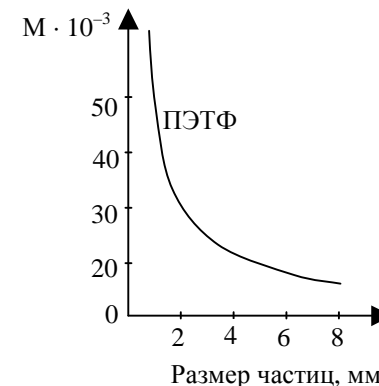


Рис. 2.38. Влияние размера частиц олигомера на величину молекулярной массы полимера

Так, поли-*n*-терефталамид получают при 400°C из олигомеров, синтезируемых, в свою очередь, из *n*-фенилендиамина и дихлорангидрида терефталевой кислоты (расчетная температура плавления полимера $\approx 560^\circ\text{C}$).

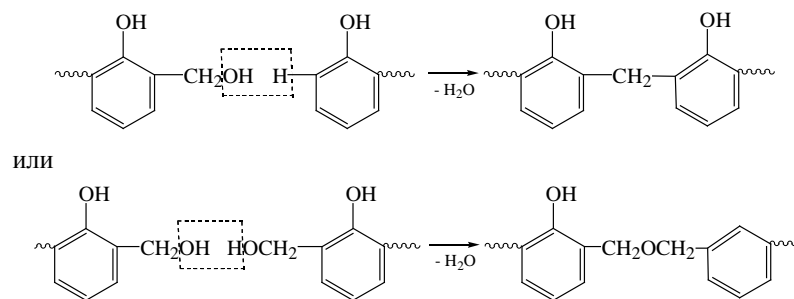
Высокая температура синтеза из олигомеров дает возможность вводить мономеры в реакционную зону в газообразном состоянии. С увеличением дисперсности частиц олигомеров молекулярная масса полимера возрастает (рис. 2.38).

Лимитирующей стадией процесса является диффузия реакционных центров олигомеров. Нарушение эквимольности и примеси монофункциональных соединений понижают молекулярную массу полимера. Разновидностью твердофазной поликонденсации олигомеров является реакционное формование: из олигомеров формуют изделие и поликонденсацию осуществляют непосредственно в изделии. Например, из гексаметилендиизоцианата и тетраметилгликоля при 172°C в течение 10 мин получают полиуретановый олигомер, из расплава которого формуют первичные волокна. После проведения второй стадии

(пропускание через термокамеру с $T = 250^\circ\text{C}$ в течение 1 мин) прочность волокон возрастает в 8 раз за счет дальнейших процессов поликонденсации.

Глубокие стадии трехмерной поликонденсации. Наиболее характерный пример – образование и отверждение фенолформальдегидных олигомеров. На первой стадии взаимодействия фенола и избытка формальдегида в присутствии основных катализаторов образуется смесь одно-, двух- и полиядерных метилолфенолов. Смесь этих соединений, сохраняющая способность плавиться и растворяться, называется *резолами*.

На второй стадии, перед которой резолы нейтрализуют или даже слегка подкисляют, в процессе нагревания протекают реакции конденсации с участием метилольных групп:



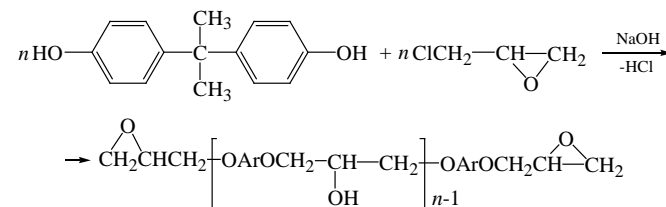
В результате образуется трехмерный продукт, в котором фенольные циклы оказываются соединенными между собой метиленовыми и метиленэфирными связями.

Соотношение между мостиковыми связями определяется условиями процесса; с увеличением температуры доля последних уменьшается. Завершающие стадии отверждения олигомера протекают в условиях ограниченной диффузионной подвижности функциональных групп, и процесс никогда полностью не завершается.

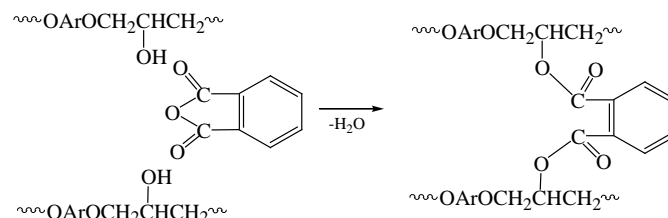
Синтез фенолформальдегидных олигомеров – неравновесная реакция конденсации, протекающая на первой стадии в водном растворе с последующим выпадением олигомера (резола или новолака). Вторая стадия – формирование сетчатой трехмерной структуры – начинается в расплаве, а завершается в твердой фазе. Обычно вторую стадию проводят в присутствии наполнителей и

модификаторов, непосредственно в форме для изделия (прессование, литье под давлением).

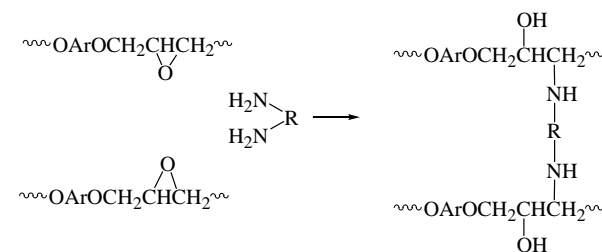
Такое разделение процесса – синтез олигомеров в гомогенных условиях и последующее его отверждение в составе композиции – характерно для многих конденсационных полимеров. Например, основным методом синтеза эпоксидных олигомеров является конденсация водного щелочного раствора дифенилолпропана с эпихлоргидрином



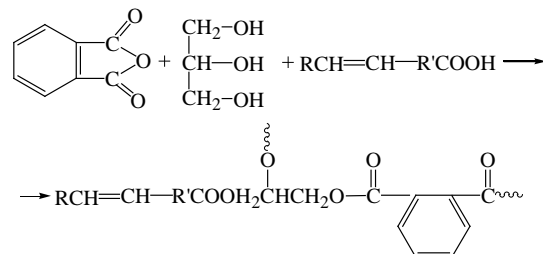
Образующиеся олигомеры могут быть отверждены на второй стадии как по боковым ОН-группам, так и по концевым эпоксидным. В первом случае используют ангидриды дикарбоновых кислот, например фталевый:



Для отверждения эпоксидной смолы по концевым оксиановым группам чаще применяют диамины:

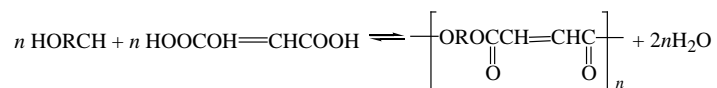


Важное практическое значение имеют ненасыщенные полиэфиры, которые могут содержать двойную связь как на конце цепи, так и в составе повторяющегося звена. Например, при поликонденсации глицерина, фталевого ангидрида и ненасыщенной монокарбоновой кислоты образуются олигомеры с двойными связями на концах цепей:



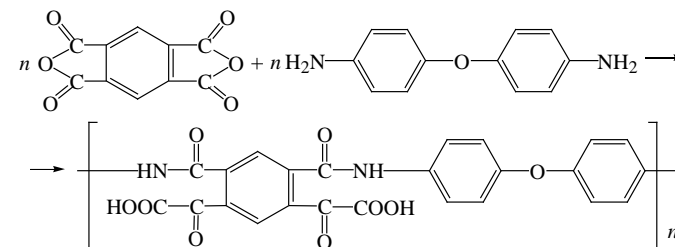
Отверждение таких олигомеров обычно проводят под действием кислорода воздуха.

Ненасыщенные сложные полиэфиры с двойными связями в основной цепи синтезируют поликонденсацией диолов с ненасыщенными дикарбоновыми кислотами – чаще малеиновой или фумаровой:

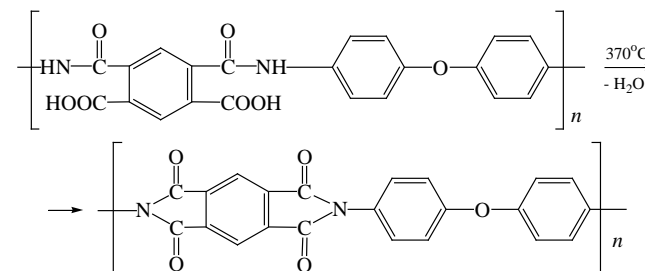


Отверждение этих олигомеров проводят сополимеризацией с ненасыщенными мономерами (стиролом). Вторая стадия образования трехмерного полимера – цепной процесс.

Линейная полициклизация. Линейная полициклизация как разновидность твердофазной поликонденсации может быть представлена лишь условно. При поликонденсации в растворе диметилформамида пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида на первой стадии образуется полиаминокислота:



На второй стадии поливом из раствора получают пленку полиаминокислоты и проводят ее твердофазную циклизацию с формированием циклопептидных макромолекул полипирометиллитимида:

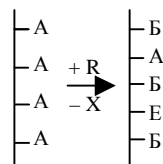


Специфическая особенность последней реакции заключается в том, что она не приводит к росту длины цепей, а является по сути реакцией полимераналогичного превращения. Однако как типичная реакция конденсации, протекающая в твердой фазе, на завершающих стадиях она имеет типично диффузионно-лимитируемый характер.

2.3. ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

2.3.1. Реакционная способность полимеров

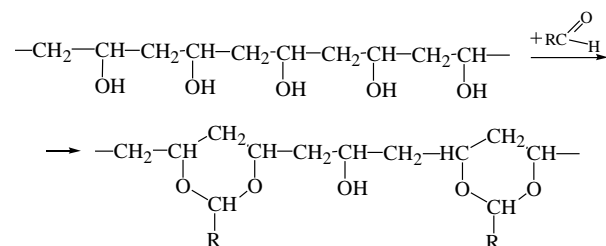
Полимераналогичное превращение – химическая реакция на полимере, протекающая без изменения его молекулярной массы. В общем виде его можно представить схемой



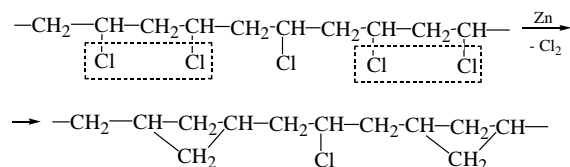
в которой А и В – исходная и конечная функциональные группы; R – реагент; X – побочное низкомолекулярное соединение; Е – группа, образовавшаяся вследствие побочного превращения.

Поскольку реакционные группы являются частью макромолекулы, нельзя отделить целевые продукты от исходного вещества, часто не удается достигнуть полного превращения, а побочные реакции протекают на той же макромолекуле.

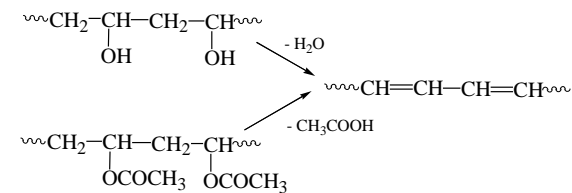
Неполное превращение в макромолекуле может быть следствием стерических затруднений, а иногда (когда в реакции участвуют две соседние группы) обуславливается и статистическими причинами – образованием изолированных функциональных групп, например при ацеталировании поливинилового спирта:



или при отщеплении хлора от поливинилхлорида в присутствии цинка:



Для таких реакций по расчету Флори максимально возможное статистическое превращение составляет 86,5%. Однако отщепление молекул низкомолекулярного соединения от макромолекул может протекать с изменением природы основной цепи:



Для многих полимераналогичных превращений принцип равной реакционной способности функциональных групп не применим по следующим причинам:

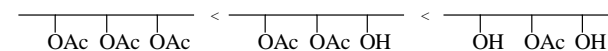
- 1) доступность функциональных групп;
- 2) влияние соседних групп;
- 3) конфигурационный и конформационный эффекты;
- 4) электростатический эффект;
- 5) морфологический эффект;
- 6) кооперативный эффект;
- 7) эффект негетерогенной активности;
- 8) влияние длины цепей и концентрации.

В чистом виде каждый из них проявляется редко; обычно реакционная способность функциональных групп определяется суммарным действием нескольких из них.

1. Доступность функциональных групп обусловлена в основном стерическими препятствиями, которые существенно выше при наличии объемистых группировок в полимерной цепи по сравнению с теми же группировками в низкомолекулярном соединении.

Ограниченная доступность функциональных групп может быть обусловлена и конформационным эффектом, например повышение жесткости цепи в процессе циклизации полиамидокислоты в полиимиды приводит к уменьшению скорости реакции

2. Влияние соседних групп – наиболее частый эффект, который замедляет или ускоряет реакции функциональных групп, соединенных с основной цепью макромолекул. При исследовании щелочного гидролиза поливинилацетата установлено повышение скорости в ряду триад:



Ацетатная группа, расположенная между двумя ОН-группами, омыляется в 100 раз быстрее, чем находящаяся между двумя ацетатными. Причина этого – адсорбция каталитически активных ионов OH^-

на образующихся гидроксильных группах, что повышает локальную концентрацию щелочи в районе омыляемой группы и ускоряет реакцию.

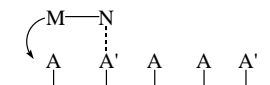
3. Конфигурационный и конформационный эффекты. Характер соединения звеньев в цепи и их пространственное расположение существенно влияют на скорость полимераналогичных превращений. Например, изотактические полимеры реагируют быстрее синдиотактических или атактических.

У гибкоцепных макромолекул доступность для низкомолекулярного соединения их функциональных групп будет зависеть от характера взаимодействия полимера с растворителем. В хороших растворителях разбухание клубков улучшает их проницаемость для низкомолекулярного соединения и повышает скорость реакции. В этом случае скорость реакции определяется не химической активностью функциональных групп, а диффузионными ограничениями, обусловленными конформационным состоянием высокомолекулярного соединения. На практике влияние конформации прослеживается путем осуществления одного и того же полимераналогичного превращения в растворителях, отличающихся по термодинамическому качеству в отношении полимерного субстрата.

4. Электростатический эффект: взаимодействие одинаково или различно заряженных групп в цепи может как замедлять, так и ускорять полимераналогичные превращения. В реакции щелочного гидролиза полиакриламида электростатическое отталкивание отрицательно заряженными карбоксилатными группами гидроксид-иона способствует замедлению процесса (совместное проявление с эффектом соседней группы). Иногда одинаково заряженные группы, отталкиваясь, разворачивают макромолекулярный клубок, что облегчает взаимодействие непрореагировавших групп с реагентом (совместное проявление с конформационным эффектом).

5. Кооперативный эффект обусловлен вторичными взаимодействиями между участками макромолекул субстрата и фрагментами

молекул реагента, не участвующими в основном химическом взаимодействии. Схематически это выглядит так:



Функциональная группа А полимерной цепи является реакционным центром и взаимодействует с функциональной группой М

реагента. При этом взаимодействуют между собой группа А' полимера и вторая функциональная группа N реагента (кулоновское взаимодействие, водородная связь). Вторичное взаимодействие А'...N стабилизирует переходное состояние, образованное группами А и М, и ускоряет тем самым основную реакцию.

6. Морфологический эффект проявляется только при гетерогенных полимераналогичных превращениях. Аморфный полимер, сильно набухая в реакционной среде, быстрее подвергается полимераналогичному превращению, чем кристаллический. Ассоциация макромолекул в растворе уменьшает доступность функциональных групп и снижает скорость реакции.

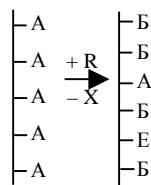
7. Эффект негомогенной активности проявляется в побочном связывании низкомолекулярного реагента полимерной матрицей и «исключением» его из основной реакции. Здесь имеется в виду связывание реагента за счет Н-связей, ван-дер-ваальсовых сил; реагент оказывается «иммобилизованным» около определенных участков макромолекул и не вступает в основное взаимодействие по функциональным группам.

8. Влияние длины цепи и концентрации: с повышением молекулярной массы полимера размеры клубков и вязкость раствора возрастают, что увеличивает диффузионные ограничения и неравномерности в распределении концентрации реагирующих групп (концентрация низкомолекулярного реагента внутри клубков всегда меньше средней по реакционному объему).

2.3.2. Кинетика процесса

Влияние рассмотренных факторов на протекание полимераналогичных превращений существенно осложняет

кинетические исследования реакций в полимерах. Это становится возможным при их исключении (проведении процесса в разбавленном растворе в Θ -растворителе, не взаимодействующим с полимером). Например, для процессов гидролиза или этерификации по боковым группам полимеров акрилового ряда академик Н. А. Платэ с сотрудниками разработали кинетическую модель, хорошо согласующуюся с экспериментом. В представленном превращении выделим три различных вида последовательностей исходных (А) и прореагировавших (Б) звеньев: –ААА–, –БАА– (или –ААБ–) и –БАБ–.



Реакционная способность групп А во всех триадах различна и характеризуется константами скорости k_0 (нет прореагировавших соседних групп), k_1 (одна прореагировавшая соседняя группа) и k_2 (две прореагировавшие соседние группы).

В случае ускоряющего влияния соседних групп $k_0 < k_1 < k_2$, а при замедлении соблюдается обратное неравенство: $k_0 > k_1 > k_2$. Для определения доли непрореагировавших к моменту времени t групп А в полимере $P[A]$ предложено уравнение

$$\begin{aligned}
 P[A] = & \exp(-k_2 t) \{ 2(k_2 - k_1) \exp X \int \exp(k_2 - 2k_1) t \exp [Y \exp(-k_0 t)] dt + \\
 & + (2k_1 - k_0 - k_2) \exp X \int \exp(k_2 - k_0 - 2k_1) \exp [Y \exp(-k_0 t)] dt + c \},
 \end{aligned}$$

где $Y = 2(k_0 - k_1) / k_0$; $X = 2(k_1 - k_0) / k_0$; $c = \text{const}$.

С использованием статистического метода Монте-Карло выведены уравнения для оценки композиционного состава образующихся в результате полимераналогичного превращения высокомолекулярных соединений.

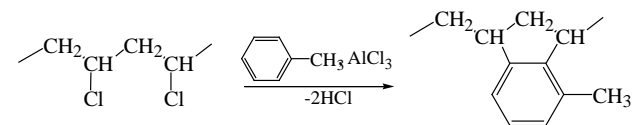
2.3.3. Циклизация

при полимераналогичных превращениях.

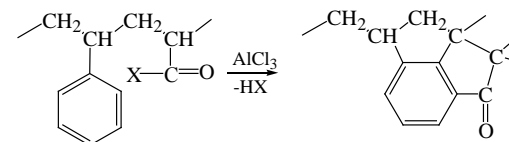
Полимераналогичные превращения трехмерных полимеров

В результате многих полимераналогичных превращений боковых функциональных групп изменяется строение основной цепи. Например, это происходит в результате циклизации. Реакции ацеталирования поливинилового спирта и отщепления хлора от поливинилхлорида демонстрируют эту способность.

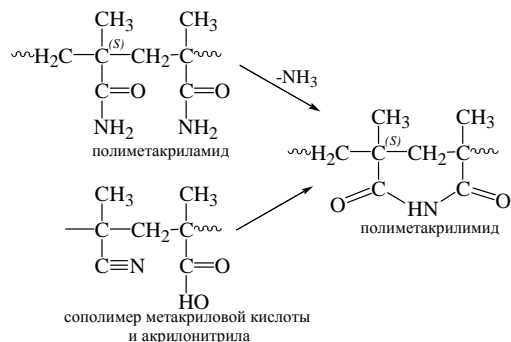
Циклизация при химическом превращении возможна и с участием низкомолекулярного реагента, например при взаимодействии поливинилхлорида с толуолом в присутствии AlCl_3 :



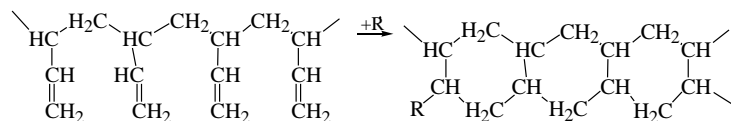
Образование циклов в основной цепи возможно и в результате межфрагментной реакции звеньев сополимеров. Так, сополимер стирола и производных акриловой кислоты в условиях реакции Фриделя–Крафтса циклизуется с участием ароматического кольца стирольного звена:



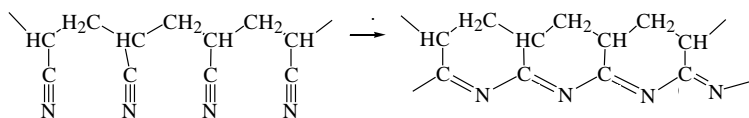
Примером формирования изолированных циклов в цепях макромолекул в результате полимераналогичного превращения являются реакции образования полиметакрилимида в результате взаимодействия одинаковых или различных функциональных групп:



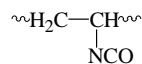
Взаимодействия функциональных групп в боковых цепях могут приводить к образованию системы с конденсированными циклами. Так, под действием инициаторов радикального типа боковые винильные группы 1,2-полибутадиена формируют участки цепей с конденсированными циклогексановыми фрагментами:



В результате анионного иницирования или при термическом воздействии ($\sim 200^\circ\text{C}$) боковые нитрильные группы полиакрилонитрила превращаются по схеме

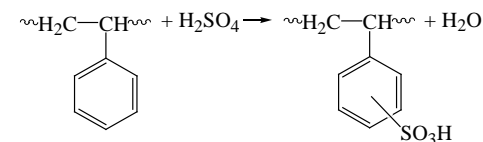


Аналогично образуются сопряженные циклические структуры и из поливинилизоцианата



Полимераналогичные превращения широко используют для модификации трехмерных полимеров с целью введения в их составные повторяющиеся звенья тех или иных функциональных групп. При этом изменяется лишь молекулярная масса сополимерного звена,

но не изменяется число звеньев во фрагментах между узлами сетки. Химические превращения применяют при получении ионообменных и хроматографических полимерных материалов, гетерогенных полимерных катализаторов и носителей для иммобилизации биологически активных веществ. Процесс включает стадию диффузии реагента из раствора в полимерную фазу и стадию взаимодействия реагента с активной группой полимера. Типичным примером является сульфирование трехмерного сополимера стирола и дивинилбензола серной кислотой:

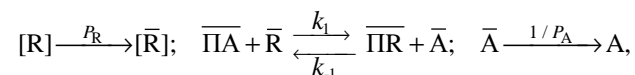


Скорость процесса лимитируется:

- внешней диффузией, т. е. диффузией реагента в растворе к поверхности полимерной частицы;
- внутренней диффузией, т. е. перемещением реагента в полимерной фазе к месту взаимодействия с функциональной группой;
- собственно химической реакцией.

На практике процесс проводят при избытке реагента в жидкой фазе и главную роль играют два последних фактора.

Если предположить неизменной реакционную способность функциональных групп при разных степенях превращения, то общую схему гетерогенного процесса можно представить:



где R – растворимый реагент, распределенный между полимерной $[\bar{\text{R}}]$ и жидкой $[\text{R}]$ фазами с коэффициентом распределения P_R ; PA и PR – исходные и превращенные группы полимера; A – низкомолекулярный продукт реакции; P_A – коэффициент его распределения между полимерной и жидкой фазами.

В большинстве случаев $P_R \rightarrow 1$, т. е. твердая фаза (в схеме обозначена надстрочной чертой) обогащена реагентами по сравнению с жидкой фазой.

Транспорт реагента $\text{R} \rightarrow \bar{\text{R}}$ лимитируется коэффициентом диффузии D в соответствии с законом Фика.

Скорость собственного химического превращения может быть представлена уравнением

$$\frac{d[\overline{PA}]}{dt} = k_1[\overline{PA}][\overline{R}] - k_{-1}[\overline{PR}][\overline{A}]. \quad (2.233)$$

Если принять, что степень превращения в полимерной фазе

$$F = [\overline{PR}] / S, \quad (2.234)$$

где S – исходное число реакционноспособных групп в трехмерном полимере, то скорость можно представить в виде уравнения

$$\frac{dF}{dt} = k_1(1-F)[R] - k_1F[A]P_A. \quad (2.235)$$

При большом избытке реагента $[\overline{R}]$ обратимостью реакции можно пренебречь, т. е. в последнем уравнении опустить второй член правой части.

Оценивая возможный диффузионный транспорт реагента и сравнивая этот показатель с расходом реагента в химической реакции, можно определить лимитирующую стадию полимераналогичного превращения трехмерного полимера.

Для смешанного лимитирования процесса (т. е. сопоставимого вклада в процесс химической реакции и внутренней диффузии) степень превращения определяют по уравнению

$$F = 1 - 3 \left(\frac{1}{\sqrt{x} \operatorname{tg} x^{0.5}} - \frac{1}{x} \right) \exp(-kt) + \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{6}{\pi^2 (\pi^2 / x - n^2 - 1) n^2} \exp \left(- \frac{D \pi^2 n^2}{r^2} t \right), \quad (2.236)$$

где x – обобщенная константа скорости; k – константа скорости химической реакции псевдопервого порядка, с^{-1} ; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; r – радиус частиц полимера, см ; n – порядковый номер ряда.

При $x \rightarrow 0$ лимитирующей стадией является химическая реакция первого порядка, и уравнение для степени завершенности трансформируется к более простому виду:

$$F = 1 - \exp(-kt). \quad (2.237)$$

В случае $x \rightarrow \infty$ (практически $x > 50$) уравнение для F можно преобразовать следующим образом:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum \frac{1}{n^2} \exp \left(- \frac{D \pi^2 n^2}{r^2} t \right). \quad (2.238)$$

Определяющим здесь является отношение D / r^2 (для шарообразных частиц). Подобные базовые уравнения используют для тел различной формы. Анализ таких уравнений обычно проводят в координатах $-\ln(1-F)$ = $A + Bt$ для участка с $F = 0,45-1$; при этом $A = \ln(6 / \pi^2)$, $B = D \pi^2 / r^2$.

Решение общего уравнения, учитывающего химическое превращение и внутреннюю диффузию, может быть проведено на ЭВМ по градиентным и безградиентным методам поиска с минимизацией функции отклонения

$$\sum_{i=1}^{i=b} (F_{\text{расч}} - F_{\text{эксп}})^2, \quad (2.239)$$

где b – число точек экспериментальной кривой.

2.4. КАТАЛИЗ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ: МЕХАНИЗМ КАТАЛИЗА РЕАКЦИЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ, КИБЕРНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К КАТАЛИЗУ

Реакции поликонденсации, как правило, каталитические. Если они протекают без добавки катализатора, то его функции выполняют концевые группы, обладающие кислотными или основными свойствами.

Эффективный катализатор повышает производительность реактора, уменьшает температуру процесса, улучшает качество полимера.

Термодинамическими параметрами модели процесса служат константы равновесия, тепловые эффекты, коэффициенты распределения. Если переход от одного катализатора к другому не влечет за собой значительного изменения вклада побочных реакций, то остаются неизменными балансовые соотношения и зависимости молекулярной массы и молекулярно-массового распределения от степени завершенности процесса. В то же время изменение природы катализатора должно сказаться на значениях констант скорости, а не редко и на виде кинетических уравнений (если изменяется вид зависимости скорости

реакций от концентраций реагентов и катализаторов). Катализаторы обычно растворимы в реакционной среде, т. е. катализ гомогенный.

Механизм катализа определяется прежде всего характером промежуточного химического взаимодействия реагента с катализатором. Наиболее часто реализуются два случая: 1) взаимодействие ковалентное, т. е. с участием σ -электронов; 2) взаимодействие по координационному типу, т. е. с участием неподеленных пар электронов (π -электронов) или π -электронов и вакантных орбиталей. Первому случаю соответствуют окислительно-восстановительные процессы (гомолитические), а второму – кислотно-основные (гетеролитические). Катализаторами гомолитических реакций являются металлы, гетеролитических – кислоты, основания, соли, оксиды и комплексы металлов, способные к взаимодействию с функциональными группами мономеров.

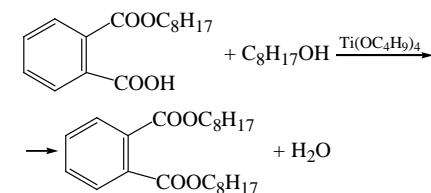
К кислотно-основному типу относят взаимодействия с донорами или акцепторами протона (кислоты и основания Бренстеда), с донорами или акцепторами электронной пары (основания и кислоты Льюиса) и взаимодействие, приводящее к образованию водородной связи.

Рассмотрим подробнее один из наиболее важных для катализа поликонденсации случай, когда ион металла, входящий в состав катализатора (соли или комплекса), взаимодействует как льюисовская кислота с реагентом, имеющим неподеленную пару электронов, т. е. с льюисовским основанием. Такое взаимодействие называется координационным и реализуется в комплексных соединениях, которые могут играть роль промежуточных веществ в каталитическом процессе. Кроме того, координационное взаимодействие осуществляется в переходном состоянии.

В общем случае координационное взаимодействие приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле лиганда (реагента), изменению межатомных расстояний и валентных углов, а также конформации молекулы, вследствие чего меняется полярность и прочность связей, что влияет на реакционную способность молекулы. Взаимодействие связанных электронов лиганда и свободных орбиталей атома металла смещает электронную плотность внутри молекулы лиганда по направлению к металлу. Вследствие этого координационная молекула становится более электрофильной и менее нуклеофильной по сравнению со свободным лигандом.

Поэтому координация ионом металла электрофильных мономеров, например соединений, содержащих карбонильную группу, повышает их реакционную способность в реакциях поликонденсации. В то же время аналогичная координация таких нуклеофилов, как амины или спирты, должна уменьшать их реакционную способность.

Известно, что реакция поликонденсации гидроксилсодержащих мономеров – слабых нуклеофилов – катализируется льюисовскими кислотами. В этом случае активация мономера осуществляется не за счет координационного взаимодействия с ионом металла, а вследствие образования водородной связи с акцептором протона (реакция этерификации ароматической карбоновой кислоты спиртом, катализируемая тетрабутоксититаном). Этерификация моно-2-октилфталата октанолом лежит в основе производства пластификатора – диоктилфталата:

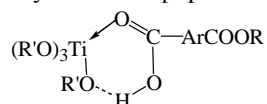


Эту реакцию можно рассматривать как модельную для поликонденсации ароматических дикарбоновых кислот с гликолями.

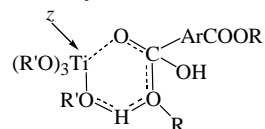
Активация электрофильного реагента (моноэфира) происходит за счет координационного взаимодействия COOH -группы с титаном (электронное облако смещается к металлу). Повышение нуклеофильности спирта возможно при образовании H -связи между OH -группой и акцептором протона, которым могут служить компоненты среды (моно- и диоктилфталат, октанол) в свободном состоянии или связанные с атомом Ti . Последний вариант предпочтительнее, так как образование H -связи одновременно фиксирует молекулу спирта у координационной сферы титана. Этим соображениям отвечает механизм реакции, согласно которому на лимитирующей стадии активирования указанным способом во внешней среде комплекса молекула спирта взаимодействует с COOH -группой монооктилфталата, координационно связанной с титаном.

Известно, что при проведении этерификации в среде монооктилфталата тетраалкилтитанат практически не проявляет

каталитической активности. Дативные связи образуются за счет взаимодействия несвязанных d -электронов металла и свободных орбиталей лигандов при должном соответствии энергии, симметрии и размеров орбиталей. Такой сильный ингибирующий эффект среды можно объяснить, предположив, что комплексы $Ti(OR)_4 \cdot M$ и $Ti(OR)_4 \cdot M_2$ (M – монооктилфталат) неактивны в реакции со спиртом. Очевидно, что в комплексах образуются устойчивые циклы за счет внутримолекулярной Н-связи между $COOH$ -группой координированной молекулы моноэфира и соседней группой OR :



В результате, во-первых, группа OR теряет способность активировать атаковую молекулу спирта, а во-вторых, снижается электрофильность карбонильного углерода моноэфира. В смешанных σ -координационных комплексах внутримолекулярные Н-связи могут быть существенно ослаблены за счет стерических факторов. Кроме того, отрицательный заряд, возникающий на Ti при координации шестого лиганда, передается на другие лиганды, в данном случае на группы OR , повышая их способность к образованию Н-связей с молекулой спирта. Поэтому с наибольшей вероятностью реакция протекает через комплексы, в которых титан координирует во внутренней сфере молекулы моноэфира и диоктилфталата или моноэфира и октанола, а во внешней – октанола. Переходное состояние в этом случае может быть близко к структуре



где z – диоктилфталат или спирт.

Кинетическая модель, соответствующая такому механизму, хорошо описывает экспериментальные данные в широком интервале концентраций реагентов.

Образование внешнесферных комплексов за счет взаимодействия центрального атома и лигандов внутренней сферы с компонентами среды – широко распространенное явление. Например, процесс образования полиуретанов в присутствии ацетилацетоната железа протекает путем координации.

Катализатор практически не влияет на термодинамические характеристики химической реакции в целом, его роль заключается в направлении реакции по более быстрому пути. Осуществление катализа небольшим количеством вещества соответствует требованию кибернетики, согласно которому управляющая система должна быть мала по сравнению с управляемой, а передача малых масс или порций энергии должна вызывать превращение гораздо больших масс или энергий. Кибернетический подход рассматривает целостную каталитическую систему с позиций теории управления. Управляющее воздействие катализатора на скорость реакции состоит в переводе молекул реагентов из исходного в активированные сос-тояния. Реакция формирует среду, а та – каталитическую систему (рис. 2.39).

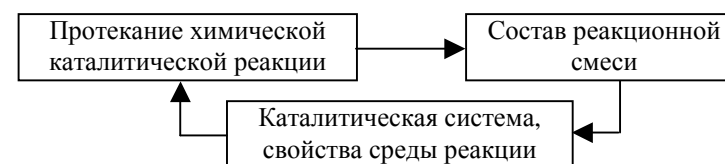


Рис. 2.39. Схема управляющего воздействия катализатора на скорость реакции

Схема представляет собой контур с обратной связью, под которой понимается обратное воздействие результатов процесса на его протекание. Катализатор указывает системе путь реакции, существенно отличающийся от некаталитического. Материальной основой передачи информации при катализе является взаимодействие катализатора с реагентами с образованием промежуточных комплексов.

2.5. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Разработка математической модели поликонденсации состоит из следующих этапов:

1. *Выбор модели.* Математические модели делятся на два больших класса: детерминированные (теоретические, неформальные) и статистические (эмпирические, формальные). Детерминированная

модель поликонденсации базируется на знании физико-химических основ процесса, т. е. термодинамики, кинетики, катализа, механизма отдельных реакций, их вклада в процесс поликонденсации, а также зависимостей между условиями синтеза и характеристиками образующегося полимера. При разработке статистической модели процесса знание его механизма необязательно; это формальное описание зависимостей между входными и выходными параметрами процесса. Модель строится на основании статистической обработки экспериментальных данных.

Детерминированная модель по сравнению со статистической обладает гораздо большей прогнозирующей способностью, с ее помощью легче переносятся результаты лабораторных исследований на производственные установки. Вид уравнений этой модели и значения констант равновесия и скорости реакций, энергии активации, порядка реакций по катализатору и реагентам, параметры, описывающие влияние среды, и т. п. не зависят от условий поликонденсации, геометрии, объема и устройства реактора. Чем меньше тепловой эффект и скорость поликонденсации, тем слабее влияние процессов тепло- и массопереноса в реакторе и легче решение проблемы масштабного перехода.

Статистическая модель строится без глубоких теоретических знаний о моделируемом процессе и требует меньших затрат времени. Чем многотоннажнее моделируемый процесс и чем лучше разработана его теория, тем больше оснований для создания детерминированной модели. Для процесса производства малотоннажных продуктов, особенно если процесс изучен слабо, следует отдать предпочтение статистической модели. При ее построении и исследовании очень эффективны методы планирования эксперимента. Рассматриваемые далее этапы моделирования относятся в основном к детерминированным моделям. Использование эмпирических зависимостей часто упрощает детерминированные модели.

2. *Исследование химической картины поликонденсации.* Химизм поликонденсации может быть непростым, включать в себя различные реакции образования реакционных центров и роста полимерной цепи, которые образуют систему последовательных и параллельных реакций. Кроме того, поликонденсация сопровождается реакциями циклообразования, гидролиза, деструкции и другими химическими

превращениями мономеров и полимеров. Поэтому при построении математической модели следует отчетливо представлять полную химическую картину поликонденсации с тем, чтобы решить вопрос, какие химические реакции необходимо учесть в модели, а какими можно пренебречь.

3. *Исследование термодинамики поликонденсации.* Цель изучения термодинамики – получение сведений о константах равновесия и тепловых эффектах поликонденсации. Термодинамические параметры необходимы для суждения о том, каково значение данной реакции в поликонденсации, при каких условиях проведения процесса (температура, концентрация реагентов, скорость удаления низкомолекулярного продукта, степень завершенности) в модели нужно будет учесть обратимость поликонденсации.

4. *Исследование кинетики поликонденсации.* Для записи уравнений математической модели необходима информация о кинетических закономерностях поликонденсации, включающая данные о порядке реакций по мономерам или функциональным группам и по катализатору, данные о влиянии на скорость реакции температуры и среды (для получения таких данных часто используют модельные реакции с участием низкомолекулярных соединений). Далее выясняют, существенно ли влияние молекулярной массы полимера на реакционную способность функциональных групп. Для многих процессов поликонденсации это влияние незначительно, и предположение о независимости реакционной способности функциональных групп от размера макромолекулы будет хорошим приближением при математическом моделировании.

5. *Запись уравнений математической модели кинетики поликонденсации.* Важнейшая часть математической модели – модель кинетики поликонденсации. Такую модель обычно записывают в виде системы дифференциальных уравнений, каждое из которых выражает скорость изменения концентрации одного из веществ, участвующих в поликонденсации. Часто используют концентрацию не веществ, а функциональных групп. Для упрощения модели часть дифференциальных уравнений может быть заменена на алгебраические, которые представляют собой стехиометрические зависимости между изменениями концентраций веществ или функциональных групп в ходе процесса. Оставшиеся дифференциальные уравнения описывают скорость изменения концентрации ключевых веществ. Система

уравнений, описывающих кинетику поликонденсации, должна быть линейно независимой и полной, позволять рассчитать изменение концентрации любого компонента, учитываемого в модели поликонденсации. Выбор ключевых веществ и соответствующей системы уравнений не однозначен, в случае сложных реакций осуществляется с помощью матрицы стехиометрических коэффициентов с использованием методов линейной алгебры. Число ключевых веществ равно рангу стехиометрической матрицы. Ключевыми выбирают вещества, изменение концентрации которых при синтезе можно измерять экспериментально с достаточной точностью. Набор ключевых веществ должен позволять с наибольшей точностью рассчитывать концентрации неключевых компонентов, которые являются важными в связи с назначением модели.

6. *Планирование эксперимента для получения данных о кинетике поликонденсации.* Цель данного этапа – получение экспериментальных данных о том, как изменяются в ходе поликонденсации концентрации мономеров, функциональных групп, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение и другие характеристики образующегося полимера. Этот материал необходим для определения констант (параметров) модели. Стратегия поиска констант сложных моделей состоит в том, что на основании литературных данных и результатов начальной серии опытов делаются приближенные оценки констант, которые затем уточняются с помощью специально спланированных экспериментов. Задача планирования кинетического эксперимента сводится к нахождению таких условий опытов, которые обеспечивают определение параметров модели с требуемой точностью за минимальное число экспериментов. Могут применяться следующие способы управления кинетическим экспериментом:

- а) самый простой – планирование оптимальных измерений (экспериментатор не вмешивается в процесс, а лишь выбирает наилучшие условия для наблюдения за ним, например время отбора проб);
- б) более активный – в качестве управляющих воздействий выбираются начальные условия опытов;
- в) эффективный, но сложный – запланированное воздействие на процесс осуществляется в ходе его развития во времени и в пространстве;
- г) многооткликовая модель – кинетика управления выбором наиболее информативных откликов, подлежащих измерению.

7. *Определение констант математической модели кинетики поликонденсации.* Константы модели кинетики поликонденсации – это прежде всего константы скорости и равновесия реакций или комплексы, составленные из таких констант, а также порядки реакций, энергии активации и другие кинетические и термодинамические параметры. Задачу нахождения параметров математической модели решают, как правило, на ЭВМ. Проводится поиск такого набора констант, который обеспечивает минимальное расхождение между расчетными и экспериментальными данными о выходных переменных. Количественной характеристикой указанного расхождения (мерой адекватности модели процесса) может служить, например, следующая функция модели:

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \alpha (a_i^3 - a_i^p)^2 + \sum_{i=1}^N \beta (b_i^3 - b_i^p)^2, \quad (2.240)$$

где i – номер экспериментальной точки; α и β – весовые коэффициенты; a^3 , b^3 и a^p , b^p – соответственно экспериментальные и расчетные значения откликов. Методология определения параметров математической модели подробно рассмотрена в ряде монографий. Задача минимизации функции Φ решается с применением различных методов нахождения экстремума функции многих переменных. При определении параметров математической модели поликонденсации нередко сталкиваются с неоднозначностью решения обратной задачи. Оказывается, что существуют несколько наборов констант, которые описывают экспериментальные данные практически с одинаковой точностью. Предложены способы выявления типов и причин неединственности решения и методы, направленные на ее устранение.

8. *Проверка математической модели поликонденсации.* Проверка модели состоит в сопоставлении экспериментальных данных, характеризующих кинетику поликонденсации. Расхождение между экспериментальными данными и результатами расчетов по модели должно быть того же порядка, что и разброс экспериментальных данных, получаемых в параллельных опытах. Вряд ли стоит требовать от модели описания опытных данных с меньшей ошибкой, чем ошибка самого эксперимента. Для количественной оценки адекватности модели используют различные статистические критерии, чаще других критерий

Фишера. Для оценки прогнозирующей способности модели целесообразно проверить, описывает ли модель результаты опытов, поставленных вне использованного при ее построении интервала переменных, а также в экстремальных условиях. Важный этап – проверка математической модели на опытной установке. В этом случае модель кинетики поликонденсации становится частью математической модели реактора, составленной с учетом процессов тепло- и массопереноса. Скорость таких процессов определяют температурные и концентрационные поля в реакторе, которые в свою очередь зависят от формы и размера реактора, а также от условий нагрева или охлаждения и перемешивания реакционной массы.

Процессы переноса массы и тепла в реальных растворах обычно описывают с помощью приближенных моделей с привлечением методов теории подобия.

При разработке промышленных процессов с использованием математических моделей эксперименты на опытной установке служат не столько для накопления данных и установления основных закономерностей процесса, сколько для проверки модели и уточнения ее параметров. Многие важные закономерности процесса поликонденсации могут быть затем выявлены расчетным путем с помощью модели. Тем самым объем работ на опытной установке значительно сокращается.

Часть 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ОБРАЗОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

Простое вещество – это вещество, состоящее из одинаковых молекул. Практически нельзя достичь полной чистоты вещества, и в разных случаях к чистоте вещества предъявляют разные требования.

Чистоту вещества устанавливают по наступающей в процессе очистки неизменности его физических констант. Константами, служащими для этой цели, являются температура плавления, температура кипения при определенном давлении, коэффициент преломления, плотность, спектральные данные, в некоторых случаях – удельное вращение плоскости поляризованного света (поляризация).

Когда очистку вещества проводят с целью его идентификации, обычно достаточно достижения констант, совпадающих с надежными данными предшествующих исследователей.

3.1.1. Способы выделения индивидуальных веществ в органической химии

Задача выделения индивидуального вещества из смеси часто очень сложна. Для этого используют следующие физические методы: различные виды перегонки (фракционная при атмосферном давлении, в вакууме, в высоком вакууме, молекулярная перегонка и др.), фильтрование и отсасывание, кристаллизация, экстракция, хроматография и ее разновидности, в частности распределительная хроматография.

Перегонка при атмосферном давлении проводится путем нагревания до кипения жидкости, помещенной в колбу с отводом (колба Вюрца) или с дефлегматором, сообщенным с холодильником Либиха. В колбу помещают запаянные капилляры или кусочки пористой керамики. При наличии источника воздуха жидкость

закипает при той температуре, при которой давление ее пара станет равным атмосферному давлению. Поэтому указывается температура кипения ($T_{\text{кип}}$). Следует указывать и атмосферное давление. После перегонки все нелетучие примеси остаются в колбе, а в приемник переходит жидкость, конденсирующаяся во внутренней трубке (форштоссе) холодильника. Этот способ применим, если только одно подлежащее индивидуализации вещество летуче. Чистое вещество кипит при определенной температуре.

Перегонка в вакууме. Если вещество при атмосферном давлении кипит при такой высокой температуре, что частично разлагается, его перегоняют при пониженном давлении, откачивая из системы воздух водоструйным насосом (остаточное давление 10–20 мм рт. ст.) или масляным насосом (остаточное давление может составлять десятки доли мм рт. ст.).

Перегонка в вакууме применяется к веществам, кипящим при высокой температуре при атмосферном давлении. При остаточном давлении 20 мм рт. ст. температура кипения $T_{\text{кип}}$ понижается примерно на 100°C.

Высоковакуумную перегонку применяют к еще более высококипящим веществам (300°C и выше) или к полностью разлагающимся при нагревании без вакуума веществам. При остаточном давлении 0,02–0,05 мм рт. ст. $T_{\text{кип}}$ понижается примерно на 200°C.

Молекулярная перегонка. Для веществ, которые разлагаются при $T_{\text{кип}}$ даже в высоком вакууме, применяют молекулярную перегонку. Принцип ее состоит в том, что при сильном разрежении (10^{-5} – 10^{-8} мм рт. ст.) при температуре 50–300°C с нагретой поверхности подлежащего перегонке вещества срываются и переходят в газовую фазу молекулы, пробег которых в этих условиях так велик, что если поместить холодную поверхность на расстоянии, меньшем длины свободного пробега молекул, молекулы из газовой фазы будут конденсироваться на этой поверхности.

Перегонка с водяным паром. Вещество кипит при той температуре, при которой его давление пара становится равным атмосферному. Если нагревать две несмешивающиеся жидкости, они будут кипеть при той температуре, при которой сумма давлений пара обеих жидкостей сравняется с атмосферным давлением. В качестве второй жидкости берут обычно воду, т. е. перегонку такой смеси

жидкостей можно осуществить при температуре ниже 100°C. Конечно, вода не должна при этом взаимодействовать или смешиваться с индивидуализируемой жидкостью.

Для перегонки высококипящих веществ вместо воды можно брать этиленгликоль или глицерин, которые как растворители похожи на воду и с большинством органических веществ не смешиваются.

Фракционная перегонка (ректификация) также используется для выделения индивидуального вещества.

Кристаллизация. Для очистки твердых веществ их перекристализовывают, подбирая растворитель или смесь растворителей, в которых разница растворимости вещества при нагревании и на холоду была бы большой.

Экстракция. Во многих случаях, по крайней мере, для первоначального грубого выделения вещества из сложной смеси, применяется экстрагирование растворителем, который растворяет данное вещество и не растворяет другие присутствующие вещества.

Хроматография:

- на колонке;
- распределительная хроматография на бумаге;
- тонкослойная хроматография (на пластинке);
- газожидкостная хроматография (ГЖХ).

Хроматография на колонке осуществляется с помощью стеклянной трубки, наполненной порошкообразным адсорбентом (Al_2O_3 , силикагель, крахмал, серно-кислый барий). Можно применять любой адсорбент, не вступающий в реакцию с разделяемыми веществами и растворителями.

При распределительной хроматографии на бумаге лист фильтровальной бумаги 20×25 см зажимают между двумя стеклянными пластинками, на край листа наносят испытуемый раствор. Для сравнения наносят растворы известных веществ. Растворителю дают высохнуть, затем пропаривают водяным паром и проявляют (бутанол-1, -2; гексанол-1; циклогексанол, -он; фенол, бутилацетат).

Тонкослойная хроматография Al_2O_3 .

В газожидкостной хроматографии, как и в бумажной, фракционирование разделяемых веществ происходит между двумя фазами – стационарной и движущейся, но в качестве движущейся фазы применяют индифферентный газ, обычно азот. Стационарная

фаза – парафины, низкоплавкие многоядерные ароматические углеводороды типа бензилдифенила, эфиры фталевой кислоты, полиэтиленгликоли (ПЭГ). Ее наносят на твердый носитель. По площади пиков судят о количестве вещества.

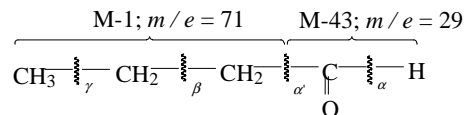
3.1.2. Физические методы установления строения органических молекул

Установление строения органических соединений методом осколочной масс-спектропии. Если молекулу органического соединения, находящегося в парообразном состоянии, в условиях высокого вакуума (10^{-7} – 10^{-9} мм рт. ст.) подвергнуть бомбардировке пучком электронов средних энергий (25–70 эВ), то происходит элиминирование одного из валентных электронов и возникает сильно возбужденный положительно заряженный молекулярный ион (M^+). Как правило, электронная бомбардировка выбивает один из электронов свободной (неподеленной) пары гетероатома или один из π -электронов ароматической системы или кратной связи. Молекулярный ион, будучи весьма мобильным, вследствие высокой степени возбуждения претерпевает ряд последовательных распадов с образованием положительно заряженных частиц (ионов) и нейтральных молекул или радикалов.

Суммарный пучок ионов после ускорения в электростатическом поле поступает в перпендикулярно направленное магнитное поле, в котором ионы с различным отношением массы к заряду (m / e) дифференциально отклоняются от первоначального направления. Разделенный ионный пучок попадает на коллектор, где после усиления регистрируется осциллографически или при помощи самописца. В получаемом масс-спектре исследуемого вещества каждый ион образует отдельный пик, интенсивность которого соответствует величине m / e образующегося при распаде иона.

Масс-спектрометрический анализ близок к классическим методам установления строения органических веществ путем деструкции молекулы, но в данном случае весь ход деструкции регистрируется сразу и для всего сложного распада нужно менее 1 мг вещества.

Масс-спектр *n*-масляного альдегида состоит из ряда пиков, обусловленных ионами, возникающими в результате различных разрывов:



Ядерный магнитный резонанс. С помощью этого метода можно изучать строение молекул, их конфигурацию, распределение электронной плотности, слабые межмолекулярные взаимодействия (комплексобразование, сольватация, водородные связи), заторможенное внутреннее вращение, таутомерное равновесие, а иногда и кинетику реакций.

Если поместить ядро с магнитным моментом μ и спиновым квантовым числом I во внешнее магнитное поле H_0 , то в соответствии с принципами квантовой механики магнитный момент может занимать $2I + 1$ устойчивых ориентаций относительно направления H_0 . Так, для протона (**Ошибка! Ошибка связи.** $= 1/2$) возможны две ориентации μ : $\mu = +1/2$; $\mu = -1/2$. Протоны во внешнем магнитном поле располагаются на двух энергетических уровнях с энергиями $E_1 = +\mu H_0$; $E_2 = -\mu H_0$. Ориентация магнитного момента по полю более выгодна, разность уровней составляет $\Delta E = 2\mu H_0$. Спектр ЯМР должен иметь форму узкого пика. Приборы ЯМР характеризуются рабочей частотой (40, 60 и 100 МГц), которая зависит от напряженности магнитного поля, чувствительности и разрешающей способности.

Оптическая спектроскопия. В основе всех спектроскопических методов лежит измерение зависимости интенсивности поглощения, испускания или рассеяния света веществом от частоты света (или длины волны). В оптической спектроскопии используются спектры поглощения в инфракрасной, видимой или ультрафиолетовой областях в интервале длин волн от 10^{-1} до 10^{-6} см⁻¹, а также спектры комбинационного рассеяния света и спектры люминесценции ближняя УФ и видимая (200–800 нм), фундаментальная инфракрасная (5000–200 см⁻¹).

Принцип измерения оптических спектров очень прост – через слой вещества (чаще в растворе) пропускают пучок монохроматического света, длина волны которого меняется с помощью монохроматора. Интенсивность проходящего света I измеряется и передается на самописец, где и записывается в виде

спектра: где на оси ординат откладывается I , а на оси абсцисс – длина волны или частота.

3.2. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматография – процесс, основанный на перемещении вещества (газа или жидкости) вдоль пористого слоя или внутри ограниченного пространства в потоке, вызванном действием движущих и тормозящих сил, из которых по крайней мере одна зависит от молекулярной структуры или физико-химических свойств вещества.

Среди тормозящих сил, обеспечивающих хроматографический процесс, важнейшее значение имеют сорбционные силы.

Зона вещества перемещается вдоль слоя сорбента в потоке подвижной фазы с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов. Процесс осуществляется при сорбционном распределении вещества между двумя фазами, одна из которых перемещается относительно другой.

Поскольку скорость перемещения вещества (собрата) и положение его зоны на слое сорбента в какой-либо момент времени определяется скоростью перемещения подвижной фазы и значением коэффициента распределения между неподвижной и подвижной фазами, смесь веществ, имеющих различные коэффициенты распределения, разделяется в процессе движения по слою сорбента. В газовой хроматографии элементарный акт сорбции сводится обычно к абсорбции компонентов газовой смеси жидкостью и (или) адсорбции на поверхности «газ – твердое тело», «газ – жидкость» или «жидкость – твердое тело».

3.2.1. Основные понятия и определения, сущность метода, аппаратное оформление процесса

В зависимости от способа перемещения сорбатов вдоль сорбента различают проявительный (элюиционный), фронтальный, вытеснительный методы и электрохроматографию.

Проявительный (элюиционный) метод заключается в том, что сорбаты переносятся через сорбционный слой сорбента потоком вещества (элюента), сорбирующегося хуже любого из сорбатов (хотя

это и не обязательно).

Разделенные компоненты анализируемой смеси выделяются из хроматографической колонки в потоке элюента отдельными зонами, в промежутке между которыми из колонки выходит чистый элюент. Если построить график: свойство элюата (выходящего потока), зависящее от его состава – время (или объем прошедшего через колонку потока), то он будет иметь вид, представленный на рис. 3.2.

На хроматограмме пик 1 соответствует первому вышедшему из колонки компоненту, а пик 2 – второму.

Основные преимущества этого метода: компоненты могут быть полностью изолированы и находиться лишь в смеси с элюентом; сорбент непрерывно регенерируется элюентом. Поэтому после выхода наиболее сорбирующегося компонента пробы можно сразу же начать разделение следующей смеси. Если концентрация исследуемого компонента соответствует линейному участку изотермы сорбции, то время элюирования компонента при заданных условиях постоянно и оно может быть использовано для идентификации.

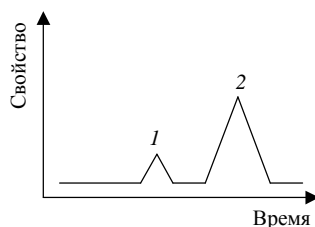


Рис. 3.2. Общий вид проявительной хроматограммы

Недостаток метода – использование значительных количеств элюента. Проявительная хроматография осуществляется как при $T = \text{const}$, так и с программным изменением T . Если в ходе разделения температура увеличивается, то высококипящие компоненты элюируются при более высоких T , чем низкокипящие, и будут удалены быстрее, чем при изотермическом режиме (так как коэффициент Генри, как правило уменьшается при нагревании).

Фронтальный метод заключается в непрерывном пропускании исследуемой смеси через слой сорбента. При этом на сорбенте

образуются зоны, содержащие последовательно увеличивающееся число компонентов, а из колонки вначале выходит порция наименее сорбирующегося вещества, а в конце анализа – порция, состав которой соответствует составу исходной смеси. На рис. 3.3 схематично изображена зависимость свойства выходящего из колонки потока от времени для 4-компонентной системы.

Достоинства фронтального метода: простота проведения эксперимента, отсутствие элюента.

Недостатки фронтального метода: необходимость регенерации сорбента после каждого разделения; возможность получения в чистом виде лишь части первого компонента.

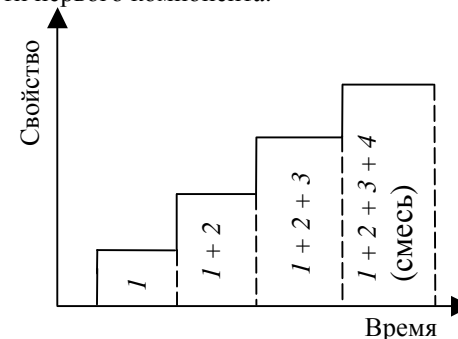


Рис. 3.3. Общий вид фронтальной хроматограммы

Вытеснительный метод заключается в переносе смеси потоком вещества (вытеснителя), сорбирующегося лучше любого из компонентов смеси (процесс осуществляется лишь для случаев, когда сорбаты имеют выпуклую изотерму сорбции). В ходе вытеснительной хроматографии образуются отдельные примыкающие друг к другу зоны компонентов, которые располагаются в порядке увеличения их сорбируемости (рис. 3.4).

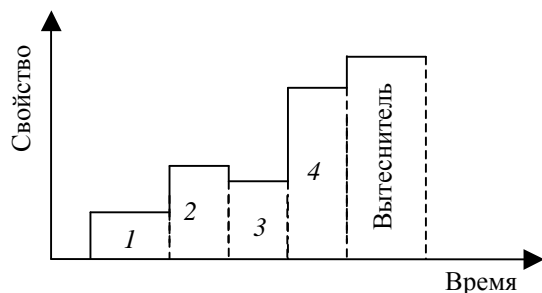


Рис. 3.4. Общий вид вытеснительной хроматограммы

Недостатки вытеснительного метода: необходимость регенерации сорбента, примыкание зон отдельных компонентов друг к другу.

Электрохроматография – процесс, при котором движение заряженных частиц осуществляется под действием дополнительного фактора – приложенного напряжения. Скорость движения будет зависеть от их массы и заряда.

Поскольку мы рассматриваем газовую хроматографию, отметим особенности этого метода в целом и его основных вариантов. К достоинствам газовой хроматографии относят:

- 1) возможность идентификации и количественного определения индивидуальных компонентов сложных смесей;
- 2) возможность изучения различных свойств веществ и физико-химических взаимодействий в газах, жидкостях, на поверхностях твердых тел;
- 3) высокая разделяющая способность и быстрота процесса (низкая вязкость подвижной фазы);
- 4) возможность исследования микропроб, наличие высокочувствительных приборов для определения свойств элюата;
- 5) широкий круг объектов – от легких газов до высокомолекулярных веществ;
- 6) возможность выделения чистых веществ в препаративном и промышленном масштабе.

Варианты газовой хроматографии – газожидкостная и газо-адсорбционная – имеют свои преимущества и недостатки, поэтому выбор способа анализа определяется характером конкретной задачи. Для проведения процесса необходимо использовать газ-носитель (газовая фаза), неподвижную жидкость (жидкая фаза) и адсорбент (твердая фаза). Газ-

носитель является подвижной фазой, служит для элюирования компонентов пробы через колонку (гелий, аргон, водород, азот, CO_2 или воздух). Линейная скорость в колонке α [см/с] (в расчете на единицу площади поперечного сечения трубки).

Неподвижная жидкая фаза – нелетучая при температуре колонки жидкость, нанесенная на твердый носитель и растворяющая компоненты разделяемой смеси.

Массу (в граммах) неподвижной жидкости, приходящуюся на 100 г твердого носителя, называют степенью пропитки (Π).

Твердым носителем обычно служит инертное твердое вещество, на частицы которого наносят неподвижную жидкость. В капиллярных колонках твердым носителем служат внутренние стенки капилляров.

В качестве адсорбента – пористого твердого вещества – используют – оксид алюминия, силикагели, синтетические цеолиты, активные угли и сажи, пористые полимеры.

Для ввода в хроматографическую колонку «г», «ж» или «тв» пробы служит дозатор 1. Пробу можно вносить либо непосредственно в поток носителя (например, шприцем), либо в ограниченный объем, из которого она транспортируется газовым потоком в колонку.

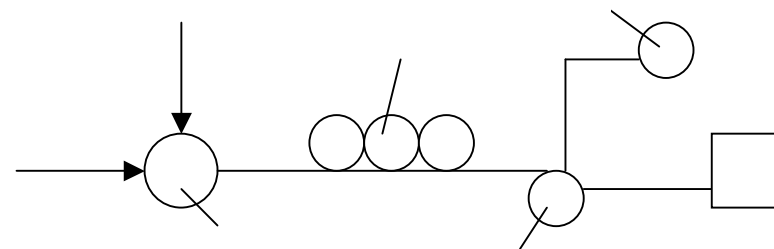


Рис. 3.5. Схема газового хроматографа:
1 – дозатор; 2 – колонки; 3 – детектор; 4 – регистратор (самописец);
5 – электронный преобразователь

Разделение компонентов происходит в хроматографической колонке 2 длиной L (см) и сечением S (см²). Доля объема колонки, занимаемая газовой фазой – α , жидкой фазой – α_1 (или твердым адсорбентом): $\alpha_1 = 1 - \alpha$; объем неподвижной жидкости в колонке – $W_{\text{ж}}$ (см³); объем газовой фазы – $W_{\text{г}}$ (см³); объем твердого носителя – $W_{\text{т}}$ (см³). Значения $W_{\text{ж}}$ и $W_{\text{т}}$ вычисляют по формулам

$$W_{\text{ж}} = S L \alpha_1; \quad (3.1)$$

$$W_{\text{г}} = S L \alpha. \quad (3.2)$$

Обычно насадочные колонки имеют длину 1–4 м и внутренний диаметр 2–4 мм. Капиллярная колонка – трубка длиной 25–100 м с внутренним диаметром $d = 0,2\text{--}0,5$ мм из нержавеющей стали, стекла, меди, полимера.

Детектор 3 фиксирует изменение состава выходящей из колонки смеси (элюата). Дифференциальный детектор фиксирует концентрацию компонентов в газе-носителе, интегральный детектор непрерывно фиксирует общее количество элюируемых сорбатов (с начала опыта). Соответственно кривые, записываемые на ленте регистратора 4, называют дифференциальными или интегральными хроматограммами.

Виды детектирования:

- 1) измерение разности между значениями плотности (плотномером или детектором по плотности);
- 2) измерение разности между значениями теплопроводности элюата и чистого элюента (катарометром или детектором по теплопроводности);
- 3) измерение тока ионизации элюата (ионизационным детектором);
- 4) измерение температуры пламени, в котором сгорает элюат (пламенным детектором);
- 5) измерение теплоты сгорания элюата (термохимическим детектором или детектором по теплоте сгорания);
- 6) измерение тока ионизации пламени, в котором сгорает элюент (пламенно-ионизационный детектор);
- 7) измерение объема вещества, поступающего в бюретку (азаметр) со щелочью (интегральный детектор).

Газ-носитель – CO_2 . Понижение уровня щелочи в бюретке соответствует общему объему элюируемых веществ, поскольку элюент поглощается щелочью.

В последние годы разработаны селективные детекторы, обладающие повышенной чувствительностью к химическим соединениям определенного строения:

- 1) электрозахватный ионизационного типа, чувствительный к галогенсодержащим веществам;
- 2) термоионный (пламенно-ионизационный с горелкой, имеющей

наконечник из соли щелочного или щелочно-земельного металла), чувствительный к соединениям, содержащим фосфор, серу и др.

Современный газовый хроматограф оснащен счетно-решающим устройством, которое, получив сигнал от детектора, осуществляет качественную и количественную расшифровку результатов анализа и выдает данные по содержанию индивидуальных компонентов.

3.2.2. Теория хроматографии

В задачу теории хроматографии входит установление законов движения и размытия хроматографических зон. В зависимости от характера изотермы сорбции различают теорию линейной и нелинейной хроматографии (линейные, выпуклые или вогнутые изотермы соответственно).

Теория идеальной (равновесной) хроматографии основана на допущении мгновенного установления равновесия между фазами, т. е. на предположении, что скорости внешней и внутренней диффузии весьма значительны. В результате возможно определить законы движения центра хроматографической полосы. В теории неидеальной хроматографии учитывается скорость установления равновесия.

Так как хроматографический процесс проводят в линейной области изотермы сорбции, остановимся подробнее на теории **линейной хроматографии**. Различают три основных способа описания хроматографического процесса. В первом способе слой сорбента рассматривают как макроскопически однородную среду, причем в основе расчета лежит изучение процессов, происходящих с большим числом молекул. Это так называемый *метод материального баланса*, или *метод макроскопических постоянных*. Если основное внимание уделяют процессам, происходящим с одной отдельно взятой молекулой, и изучают скорость ее перемещения из одной фазы в другую и вдоль слоя, то имеют дело со *стохастической теорией*. Эти два метода близки, поэтому их часто объединяют под названием *теории скоростей*. Наконец, слой сорбента можно рассматривать как последовательность элементарных ступеней, на каждой из которых устанавливается равновесие между фазами (*теория тарелок*).

В теории равновесной хроматографии зависимость между скоростью полосы и сорбцией устанавливается следующим образом. Пусть в

колонке единичного сечения в любой момент времени существует равновесие между концентрациями данного вещества в подвижной и неподвижной фазах и пусть отсутствует эффект расширения полосы вследствие продольной диффузии. В момент t распределение концентрации вдоль трубки описывается кривой 1 (рис. 3.6). За время Δt полоса передвинется так, что точка с концентрацией a'_0 займет положение a''_0 на кривой 2 (a'_0 – количество вещества в единице объема колонки).

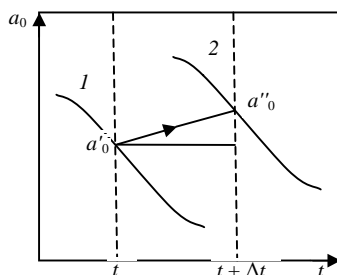


Рис. 3.6. Распределение концентраций вещества вдоль слоя:
1 – в момент времени t ; 2 – в момент времени $t + \Delta t$

Объем подвижной фазы, прошедшей за время Δt через сечение, перпендикулярное оси колонки, равен $V_a \Delta t$ (где V_a – объемная скорость потока, численно равная линейной скорости α , так как $S = 1$). Количество прошедшего через сечение растворенного вещества равно $V_a \Delta t C''$ (где C'' – концентрация вещества в неподвижной фазе). За этот промежуток времени через сечение, отстоящее от первого на расстояние ΔX , пройдет количество вещества, равное $V_a \Delta t C'''$, где C''' – концентрация вещества в подвижной фазе.

Составляя уравнение материального баланса, получим:

$$V_a \Delta t (C'' - C''') = \Delta X (a'_0 - a''_0) \quad (3.3)$$

или

$$V_a \Delta t \Delta C = \Delta X \Delta a_0. \quad (3.4)$$

Откуда

$$\Delta X / \Delta t = V_a / (\Delta a_0 / \Delta C). \quad (3.5)$$

Если промежуток времени Δt очень мал, то $u = dX / dt = V_a / (du_0 /$

$dC)$, где u – линейная скорость движения полосы компонента.

Можно показать, что

$$a_0 = \alpha \chi_1 + C \chi, \quad (3.6)$$

где a , C – количество компонента в единице объема неподвижной и подвижной фаз.

При линейной изотерме сорбции $du_0 / dC = \text{const}$, равная коэффициенту Генри Γ_0 .

$$a_0 = \Gamma_0 C, \quad (3.7)$$

где Γ_0 вычисляется как отношение массы определяемого вещества в 1 см³ объема колонки к концентрации определяемого вещества в газовой фазе.

Тогда для колонки единичного сечения

$$u = V_a / \Gamma_0. \quad (3.8)$$

В общем виде

$$u = V_a / (\Gamma_0 S) = \alpha / \Gamma_0. \quad (3.9)$$

Из уравнений (3.6) и (3.8) следует, что

$$\Gamma_0 = \Gamma \chi_1 + \chi, \quad (3.10)$$

где Γ – истинный коэффициент Генри, равный отношению концентрации вещества в неподвижной жидкости к концентрации вещества в газовой фазе.

Истинная линейная скорость движения газа-носителя равна

$$\alpha' = \alpha / \chi; \quad (3.11)$$

$$u = \alpha' / [(\Gamma \chi' / \chi) + 1] = \alpha' / (\Gamma' + 1). \quad (3.12)$$

Величина $\Gamma' = \Gamma \chi' / \chi$ – отношение сорбционных емкостей неподвижной и подвижной фаз (коэффициент емкости). Из изложенного следует, что в условиях, соответствующих линейной изотерме сорбции, форма хроматографической полосы в процессе ее перемещения не изменяется.

Такой же результат дает и стохастическая теория. В случае неравновесного процесса (неидеальной хроматографии), т. е. с учетом влияния скорости сорбции на размытие хроматографической полосы, должно быть учтено влияние внешней и внутренней диффузии молекул к сорбенту и внутри него. Распределение концентраций

вдоль слоя сорбента описывается уравнением

$$C = C_{\max} \exp[-x^2 (\Gamma + 1) / (4D_{\text{эф}} t)], \quad (3.13)$$

где x – координата точки, соответствующая максимальной концентрации; $D_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии (рассчитывается по громоздким формулам).

Процесс распределительной хроматографии исходя из теории тарелок описывается уравнением

$$C = C_0 \sigma_{\text{пр}} / (2\pi LH)^{0.5} \exp\{ -[X - (\sigma_{\text{пр}} - H) / 2]^2 / 2LH \}, \quad (3.14)$$

где C_0 – концентрация компонента в газовой фазе в момент ввода пробы; $\sigma_{\text{пр}}$ – длина слоя адсорбента, занятого пробой ($\sigma_{\text{пр}} > H$); L – расстояние от начала колонки до точки, в которой концентрация равна C ; H – высота, эквивалентная теоретической тарелке.

Однако эти формулы позволяют учитывать лишь расширение полосы. Разность же скоростей движения различных компонентов пробы вдоль колонки (основа хроматографического разделения) сильно зависит от выбора сорбента.

Рассмотрим теперь распределение концентрации интересующего нас компонента в полосе, элюированной из колонки. Пусть концентрация компонента в пробе пара объемом $V_{\text{пр}}$ до ввода ее в колонку равна $C_{\text{пр}}$. После ввода пробы в колонку в результате сорбции происходит сжатие полосы в Γ_0 раз. Концентрация в газовой фазе остается равной $C_{\text{пр}}$, а общее количество компонента в единице объема сорбционного слоя увеличивается до $C_0 = C_{\text{пр}}\Gamma_0$. Длина слоя, занимаемого пробой в начальный момент, $\sigma_{\text{пр}} = V_{\text{пр}} / (S\Gamma_0)$. Если значение $\sigma_{\text{пр}}$ достаточно мало, то процесс размытия в колонке подчиняется уравнению (3.13).

В результате элюирования происходит десорбция анализируемого компонента, сопровождающаяся расширением полосы в Γ_0 раз и соответствующим уменьшением максимальной концентрации. Таким образом, распределение концентрации после элюирования отличается от описываемых теорией уравнений лишь масштабом.

3.2.3. Влияние различных факторов на хроматографическое разделение веществ: материала, размеров и формы колонки, размера пробы, температуры

Качество хроматографического разделения смесей существенно зависит от правильного выбора материала, размеров и формы колонки. Материал колонки не должен быть каталитически активным по отношению к сорбенту и компонентам смеси. Сечение колонки не должно изменяться при нагревании до рабочей температуры; колонке должно быть возможно придавать нужную форму. Обычно колонки изготавливаются из стекла, нержавеющей стали, меди, алюминия и полимеров. Металлические колонки прочны, легко термостатируются. Однако перед заполнением внутреннюю поверхность колонок следует тщательно очищать. Нержавеющая сталь достаточно инертна. Медные и алюминиевые колонки используют для анализа углеводородов. Медные не пригодны для разделения ацетиленсодержащих смесей, а алюминиевые – если адсорбтом служат молекулярные сита. Насадочные колонки из полимерных материалов (тефлона) используют в специальных случаях при анализе коррозионноактивных соединений. Стекланные колонки (стекло пирекс), несмотря на хрупкость, особенно хороши при анализе полимерных соединений. Кроме того, в них можно визуально наблюдать за состоянием насадки в процессе анализа.

К материалу для капиллярных колонок предъявляют дополнительные требования: смачиваемость внутренних стенок неподвижной жидкостью и возможность получения капилляров постоянного сечения. Широко используют капилляры из стекла (натрий кальциевого, боросиликатного) и нержавеющей стали. В последнее время применяют кварцевые капилляры.

Эффективный удерживаемый объем пропорционален длине свободного слоя. Однако длина сорбционного слоя ограничивается гидравлическим сопротивлением. Обычно длина насадочных колонок колеблется от 1 до 5 м, что соответствует эффективности колонки 500–10 000 теоретических тарелок. Длина капиллярных колонок, гидравлическое сопротивление которых (на 1 м длины) значительно ниже, чем сопротивление насадочных колонок, составляет обычно 25–100 м и может достигать до 1 км при эффективности до 1 миллиона теоретических тарелок.

Диаметр насадочных колонок обычно 3–4 мм, но в препаративной хроматографии больше. Диаметр капиллярных колонок 0,1–0,5 мм. Хотя с уменьшением диаметра возрастает эффективность разделения,

дальнейшее его уменьшение технически затруднено.

Обычно используют прямые, U-образные и W-образные или спиральные колонки. Длинным колонкам удобно придавать форму спирали, однако заполнение их сорбентом может оказаться неравномерным, что приведет к понижению эффективности. При работе с колонками большого диаметра, следует учитывать, что при движении по спиральной трубке газ вблизи внутренней и внешней частей витка проходит различный путь, что приводит к дополнительному размытию полос.

Обычно объем смеси, анализируемый методом газовой хроматографии, составляет от сотых долей микролитра до десятой доли миллилитра для жидкости и от 1 мкл до 20 мл для газа. Увеличение объема приводит к возрастанию не только высоты, но и ширины пиков, что вызывает их взаимное перекрывание. Ширина пика остается практически постоянной лишь в том случае, если концентрация компонента, соответствующая максимуму пика, уменьшается в пять раз и более по сравнению с начальной. Иначе колонка считается перегруженной. Ниже приведены значения максимально допустимой загрузки колонки вводимой пробой (в % от длины колонки):

Число теоретических тарелок в колонке	4	100	400	10 000
Допустимая часть длины колонки, занимаемая пробой в начальный момент, %	25	5	2,5	0,5

При разделении тяжелых компонентов возможно введение больших количеств смеси, чем при разделении легких. Допустимый объем пробы пропорционален квадрату диаметра колонки.

Известны два основных способа ввода пробы в хроматографическую колонку:

1) метод поршня – смесь подается в колонку без предварительного перемешивания с газом-носителем в дозаторе;

2) экспоненциальный метод – смесь полностью перемешивается с газом-носителем, концентрация компонента экспоненциально падает от начального значения до нуля.

Метод поршня более эффективен. Наибольшее приближение к идеальным условиям метода поршня дает впрыскивание пробы непосредственно на насадку колонки. Значительную роль играет

температура испарителя (дозатора), в который вводят жидкую пробу. Если температура недостаточна, то проба испаряется медленно, что вызывает дополнительное размытие зон. При вводе жидкой пробы непосредственно в слой сорбента происходит переход в газовую фазу равновесной части, отвечающей общему коэффициенту Генри G_0 . Однако, если проба существенна, при испарении происходит охлаждение насадки, вызывающее дополнительное размытие. Температурные изменения произойдут и в случае ввода на насадку значительного количества паровообразной пробы.

Коэффициенты распределения и диффузии зависят от рабочей температуры. Поэтому температура – один из основных факторов, определяющих селективность сорбента и колонки в целом, продолжительность разделения, размытие хроматографических зон.

Существует линейная связь между логарифмом величин удерживания и обратной абсолютной температурой.

Для веществ из одного гомологического ряда селективность уменьшается с повышением температуры.

При использовании сорбентов, изменяющих свое фазовое состояние, наблюдается аномальная температурная зависимость характеристик удерживания сорбатов. При разделении парафинов и алкилбензолов на сорбенте (твердый носитель – эпоксидная смола) при 28°C селективность умеренная и индекс удерживания бензола около 750. При повышении температуры селективность сорбента существенно возрастает, и при 200°C индекс удерживания бензола равен приблизительно 1100, что связано с переходом ЭС в жидкое состояние.

Используют также в качестве неподвижных фаз вещества, которые в определенном интервале температур находятся в жидкокристаллическом состоянии. Нематические жидкие кристаллы, существующие в определенном интервале температур, обеспечивают при этих температурах высокую селективность при разделении ароматических мета- и параизомеров. Коэффициенты диффузии в газовой и жидкой фазах существенно зависят от рабочей температуры, поэтому температурная зависимость эффективности колонки весьма сложна. При заданной продолжительности разделения для каждой системы существует оптимальная температура.

Рассмотренные аспекты относятся к изотермическим условиям. Однако каждая пара веществ лучше всего разделяется (при заданной продолжительности) при некоторой определенной температуре, смесь

веществ, кипящих в широком диапазоне температур, разделить при постоянной температуре колонки весьма трудно. При низких температурах хорошо разделяются легкие компоненты, однако время элюирования в гомологическом ряду экспоненциально возрастает и общая продолжительность значительно увеличивается. При повышении температуры, когда тяжелые компоненты элюируются сравнительно быстро, разделение легких компонентов ухудшается (особенно при инерционном детекторе). Поэтому применяют линейное программирование температуры. Основными достоинствами его являются:

1) резкое сокращение продолжительности разделения смесей, кипящих в широком диапазоне температур, без значительного ухудшения разделения;

2) получение симметричных пиков даже при нелинейной изотерме сорбции (поскольку тыл полосы элюируется при более высокой температуре, чем фронт);

3) увеличение концентрации компонентов в центре полосы (обогащение), так как при начальной сорбции (момент ввода пробы) коэффициент Генри существенно больше, чем при конечной десорбции (при элюировании центра полосы), что позволяет использовать газовую хроматографию с программированием температуры для определения микропримесей.

3.2.4. Влияние различных факторов на хроматографическое разделение вещества: газа-носителя, неподвижной жидкости

Газ-носитель должен быть инертным по отношению к разделяемым веществам и сорбенту, нельзя использовать водород для элюирования ненасыщенных соединений в условиях, допускающих возможность гидрирования.

Вязкость газа-носителя должна быть как можно меньше, чтобы поддерживался небольшой перепад давлений в колонке. Коэффициент диффузии компонента в газе-носителе должен иметь оптимальное значение, определяемое механизмом размытия полосы. Последние два условия противоречат друг другу, и выбор элюента определяется конкретной задачей анализа. Газ-носитель должен обеспечивать высокую чувствительность детектора.

Так как в процессе расходуется много газа-носителя, необходимо, чтобы он был доступен.

Газ-носитель должен быть взрывобезопасен (особенно, когда хроматограф входит в технологическую схему производства). Газ-носитель должен быть чистым (это важно особенно при анализе примесей).

В зависимости от условий процесса в качестве газа-носителя используют азот, гелий, аргон, диоксид углерода, воздух, водород. Растворимость этих газов в неподвижных фазах очень мала, и они по этому показателю равноценны.

1. Чистый азот: доступен, применим для различных детекторов, позволяет получать узкие пики, если лимитирующей стадией является продольная диффузия, безопасен, но имеет значительную вязкость и низкую теплопроводность (что снижает чувствительность катарометра).

2. Воздух: применяется на технологических установках, где нет азотных линий; необходим для термохимических и пламенных детекторов, однако кислород воздуха может окислять как неподвижную фазу, так и компоненты анализируемой смеси.

3. Водород: имеет низкую вязкость, что позволяет работать с длинными колонками; высокая теплопроводность повышает чувствительность катарометра, однако взрывоопасность ограничивает его использование и создает дополнительные трудности при конструировании аппаратуры.

4. Гелий: безопасен, теплопроводность чуть меньше, чем у водорода, однако имеет высокую стоимость.

5. Аргон: не должен содержать более 0,1% примесей органических веществ, кислорода, азота, воды, так как существенно понижается чувствительность ионизационного детектора. Вязкость его выше вязкости азота и гелия, но это не сказывается на эффективности коротких насадочных колонок.

6. Диоксид углерода: использовался ранее, когда детектором служили бюретки со щелочью. Сейчас его применяют в специальных случаях, например при работе под давлением.

Скорость газа-носителя влияет лишь на значение высоты колонки, эквивалентной теоретической тарелке (H). Наилучшей будет та скорость, которая соответствует минимуму H (H тем меньше, чем меньше коэффициент диффузии, т. е. в этом случае азот более пригоден, чем водород).

Для оптимального решения задачи при заданной или минимальной продолжительности процесса применяют водород. Это имеет значение в капиллярной хроматографии, а также в насадочных колонках с небольшим количеством неподвижной фазы.

Учет сжимаемости газа-носителя уменьшает число теоретических тарелок не более чем на 11%.

Эффективность колонки улучшается с повышением давления в колонке, если разделение проводят при оптимальных значениях газа-носителя.

Оптимальная скорость газа-носителя уменьшается с повышением давления в колонке.

Коэффициент быстродействия с уменьшением давления асимптотически увеличивается и стремится к пределу, пропорциональному $1 / (G_0 \cdot C_1)$.

Природа неподвижной жидкости – основной фактор, определяющий последовательность выхода компонентов из колонки и отношение времен удерживания максимумов их зон. Правильный выбор неподвижной фазы – основа разделения трудных пар, например ароматических мета-, пара- или трансизомеров непредельных углеводородов.

Неподвижная фаза должна отвечать следующим требованиям: 1) селективность; 2) оптимальная сорбционная емкость; 3) отсутствие химического взаимодействия с разделяемым веществом, твердым носителем, стенкой колонки, газом-носителем; 4) низкое давление пара при рабочих температурах; 5) химическая стабильность в условиях применения; 6) малая вязкость; 7) отсутствие примесей; 8) доступность.

При разделении, как углеводородов, так и сорбатов, включающих гетероатомы, на колонках с неполярными неподвижными фазами ненасыщенные соединения элюируются раньше, чем насыщенные с таким же числом углеродных атомов в молекуле, причем трансизомеры, как правило, имеют величины удерживания несколько большие, чем цисизомеры. Сорбаты с разветвленным углеродным скелетом элюируются раньше соответствующих сорбатов нормального строения, причем увеличение степени разветвления влечет за собой уменьшение удерживания.

Неполярные вещества обычно лучше разделяются на колонках с неполярными неподвижными фазами (подобное растворяет подобное). При этом обеспечивается необходимая сорбционная емкость, получение

симметричных пиков. Такие неподвижные фазы, как нормальные парафины (жидкие), нефтяные масла и другие широко применяют при анализе нефтепродуктов, когда требуется элюировать компоненты в основном в порядке увеличения температур кипения.

Особенно сильное влияние на качество разделения смесей оказывает способность к образованию водородной связи. Например, свойство глицерина образовывать сильную водородную связь с водой позволяет использовать его для разделения различных смесей, содержащих воду.

Разделение первичных, вторичных и третичных аминов на полиэтиленоксиде объясняется различной способностью аминов образовывать водородные связи с неподвижной фазой. Так, третичные амины совсем не образуют водородных связей с полиэтиленоксидом, поэтому удерживаемые объемы третичных аминов минимальны. Доля водородных связей в общей энергии взаимодействия веществ уменьшается по мере роста их молекулярной массы. Поэтому, например, при разделении спиртов на колонках с диглицерином, полиэтиленгликолями, полиэфирной смолой этанол может элюироваться перед метанолом (изомерные спирты C_3 и даже C_4 могут элюироваться еще раньше). Фторзамещенные силоксаны обеспечивают преимущественное удерживание сорбатов с карбонильными группами (альдегидов и кетонов) по сравнению с сорбатами, имеющими карбоксильные группы.

При хроматографическом разделении смесей можно использовать также неподвижные фазы, образующие с разделяемыми компонентами комплексные соединения различной стабильности. Так, при разделении непредельных углеводородов широко используют растворы нитрата серебра, а для разделения аминов – соли жирных кислот. Для селективного разделения ароматических изомеров распространение нашли вещества, находящиеся в определенном интервале температур в жидкокристаллическом состоянии. Так, *n,n'*-метоксизтоксиязоксibenзол обеспечивает отношение приведенных времен удерживания пара- и метаксилолов до 1,13.

При разделении веществ, принадлежащих к одному гомологическому ряду, основным критерием выбора неподвижной фазы может служить отношение удерживаемых объемов двух соседних гомологов.

Количество неподвижной жидкости составляет от 5 до 40 г на 100 г твердого носителя.

Для быстрого разделения тяжелых сорбатов используют очень малые количества неподвижной фазы, нанесенные на инертные твердые носители, например стеклянные шарики с малой поверхностью. Жидкая фаза наносится на твердый носитель методом испарения растворителя из пропитанного носителя раствором жидкой фазы; если раствор неподвижной фазы низковязкий, то он смешивается с твердым носителем, а избыток его отфильтровывается (метод фильтрации).

При подготовке препаративных колонок применяют фронтальный метод: твердый носитель загружают в колонку и пропускают через нее раствор жидкой фазы в летучем растворителе. Когда состав смеси на выходе и входе перестает отличаться, пропускание жидкости прекращают, а оставшийся в колонке растворитель удаляют в токе газа.

С целью удаления влаги и пузырьков газа из пор носителя сначала носитель вакуумируют, а затем наносят на него неподвижную жидкость методом фильтрации.

Эффективность капиллярных колонок с полярными неподвижными фазами, как правило, ниже, чем колонок с неполярными фазами. Для повышения эффективности колонок поверхность их стенок подвергается спецобработке.

Неподвижная фаза при температуре разделения должна быть практически нелетучей, так как при ее удалении из колонки будет уменьшаться время удерживания вещества и ухудшаться эффективность разделения вследствие неравномерности распределения фазы по длине колонки. Кроме того, понижается чувствительность детекторов, если давление пара неподвижной фазы при рабочей температуре больше 0,5 мм рт. ст. ($0,67 \cdot 10^2$ Па). Верхним пределом считают температуру, при которой концентрация неподвижной фазы в газе-носителе составляет 10^{-6} г/мл. Нижний температурный предел обусловлен повышением вязкости и фазовым переходом (иногда твердое состояние положительно сказывается на хроматографическом анализе).

3.2.5. Разделение двухкомпонентной системы

Распределение концентраций вещества в элюиционной зоне близко к гауссовому, поэтому абсолютного разделения двух сорбатов при проявительной хроматографии достичь невозможно. Однако четкость разделений может быть высокой, так как концентрация сорбата

сильно уменьшается по мере удаления от центра симметрии полос.

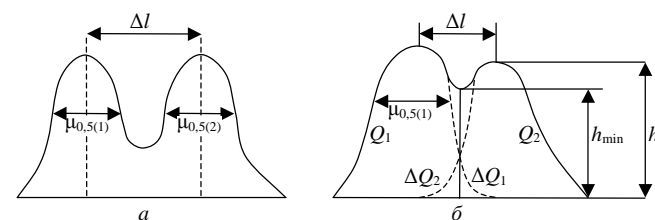


Рис. 3.7. Хроматограмма двухкомпонентной смеси:
а – при $R = 1$; б – при $R = 0,6$

Рассмотрим хроматограмму, приведенную на рис. 3.7. Расстояние между ординатами максимумов пиков равно сумме их полуширин:

$$\Delta l = \mu_{0,5(1)} + \mu_{0,5(2)}, \text{ т. е. } R = \frac{\Delta l}{\mu_{0,5(1)} + \mu_{0,5(2)}} = 1. \quad (3.15)$$

При $\mu_{0,5(1)} \approx \mu_{0,5(2)}$ концентрация C_1 первого компонента в точке, соответствующей максимуму концентрации $C_{2\max}$ второго компонента, составит:

$$C_1 = C_{2\max} \exp \left(1 - \frac{\Delta l^2}{0,36 \mu_{0,5}^2} \right) \approx C_{2\max} e^{-11}, \quad (3.16)$$

т. е. C_1 в данных условиях уменьшается по сравнению с максимальной концентрацией первого компонента $C_{1\max}$ в e^{-11} раз. Очевидно, что такая степень разделения удовлетворительна.

Если опыт проводить в условиях, когда $\Delta l = 0,6(\mu_{0,5(1)} + \mu_{0,5(2)})$, т. е. $R = 0,6$, то концентрация первого компонента в точке, соответствующей максимальной концентрации второго, составляет e^{-4} от максимальной концентрации первого компонента.

Таким образом, критерием качества разделения смеси двух веществ может служить отношение расстояния между максимумами пиков (Δl) к сумме полуширин пиков. Эта величина носит название степени разделения:

$$R = \frac{\Delta l}{\mu_{0,5(1)} + \mu_{0,5(2)}}. \quad (3.17)$$

Вместо $\mu_{0,5}$ в знаменателе могут быть подставлены и другие

значения, характеризующие ширину пиков, например, μ_e , μ_{II} , μ_{II} , тогда следует пользоваться величинами R_e , R_{II} , R_{II} .

Так,

$$R_{II} = \frac{\Delta I}{\mu_{II(1)} + \mu_{II(2)}} = 1,177R. \quad (3.18)$$

Значения R связаны с различными параметрами опыта. Поскольку $\Delta I \approx \Delta V_R$ и $\mu_{0,5} \approx w_{0,5}$, то, используя уравнение $V_R = t_R V_a$, можно получить:

$$R = 0,212 \frac{\Delta \Gamma_0}{\Gamma_0} \sqrt{n}. \quad (3.19)$$

Из выражения (3.18) следует, что число теоретических тарелок еще не определяет качество разделения.



Рис. 3.8. Хроматограммы с различным разделением компонентов 3 и 4

На рис. 3.8 приведены две хроматограммы, полученные на колонках с одинаковой эффективностью (приблизительно 1200 тарелок). Если на одной хроматограмме (б) видно четкое разделение пиков 3 и 4, то на другой (а) оба пика сливаются.

Это обусловлено влиянием сорбатов, второй из которых характеризуется сильно различающимися значениями коэффициента Генри для *m*- и *o*-ксилолов.

Критерий, характеризующий селективность колонки при разделении компонентов 1 и 2 (коэффициент селективности), определяется так:

$$K_c = \frac{2(\Gamma_{02} - \Gamma_{01})}{\Gamma_{02} + \Gamma_{01}} = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{t_{R2} + t_{R1}}.$$

K_c зависит от объемов, занимаемых газовой (x) и жидкой (x_1)

фазами, и, таким образом, определяется не только природой сорбента. Поэтому вводят другой коэффициент селективности

$$k_c = \frac{2(\Gamma_2 - \Gamma_1)}{\Gamma_2 + \Gamma_1} = \frac{2(t'_{R2} - t'_{R1})}{t_{R2} + t_{R1}},$$

зависящий лишь от Γ_1 и Γ_2 , т. е. от природы сорбента и температуры. Отсюда:

$$\frac{1}{K_c} = \frac{1}{k_c} + \frac{x}{x_1 \Delta \Gamma} = \frac{1}{k_c} + \frac{1}{\Delta \Gamma'};$$

$$K_c = k_c \frac{t'_R}{t_R} = k_c \frac{\Gamma'}{\Gamma' + 1},$$

где $\Delta \Gamma$ – разность истинных коэффициентов Генри; $\Delta \Gamma'$ – разность частных коэффициентов Генри; Γ' – среднее значение частного коэффициента Генри для соседних компонентов.

Таким образом, степень разделения зависит от селективности неподвижной фазы, эффективности и фактора емкости:

$$R = \frac{0,212 k_c \Gamma'}{\Gamma' + 1} \sqrt{n} = 0,212 K_c \sqrt{n} = 0,212 k_c \sqrt{N},$$

где N – число эффективных теоретических тарелок:

$$N = 5,55 \left(\frac{t'_R}{\tau_{0,5}} \right)^2.$$

Если считать, что уменьшение $\frac{x_1}{x}$ (уменьшение количества неподвижной жидкости, переход от насадочной колонки к капиллярной) приводит к уменьшению селективности, то следует пользоваться величинами K_c и n , если же полагать, что это уменьшает эффективность, то – величинами **Ошибка! Ошибка связи.** и N . Для не полностью разделяемых пиков вследствие взаимного перекрытия зон соседних компонентов изменяется ширина пика, а иногда и ΔI . Поэтому степень разделения, определяемая из общей элюционной кривой двух компонентов, будет отличаться от степени разделения, рассчитываемой по индивидуальным элюционным кривым компонентов (R_{Φ}). По мере ухудшения четкости разделения в какой-

то момент становится невозможным определить ширину пика на той высоте, на которой это необходимо для расчета R . Так, даже для равных пиков при $R_{эф} = 0,5$ вследствие их взаимного влияния значение ΔI уменьшается на 20%, а полуширина при этом не может быть непосредственно измерена. Предельное значение $R_{эф} = 0,42$ (для равных пиков). В этих случаях используют критерий ψ , характеризующий полноту разделения:

$$\psi = \frac{h_2 - h_{\min}}{h_2},$$

где h_2 – высота меньшего пика; h_{\min} – высота минимума между пиками; $\psi = 0-1$. С изменением $R_{эф}$ $\psi = 0$, когда отсутствует минимум между пиками.

В зависимости от цели хроматографического процесса значение R может быть различным. При количественном анализе смеси основным фактором, связанным с R , является аналитическая погрешность:

$$\Pi = \frac{|\Delta Q_2 - \Delta Q_1|}{Q_2},$$

где ΔQ_1 и ΔQ_2 – доли площадей пиков перекрытые (см. рис. 3.7); Q_2 – площадь пика второго компонента.

Аналогично можно определить погрешность ξ_v при расчете по высотам пиков.

В подавляющем большинстве случаев важным фактором, влияющим на селективность, является продолжительность анализа. Продолжительность элюирования сорбата определяется по формуле

$$t = \frac{L}{a} \Gamma_0.$$

Величина $\frac{R^2}{t} = 0,045 \frac{K_c^2 \alpha}{\Gamma_0 H}$ служит мерой способности колонки

быстро разделять анализируемую бинарную смесь. Таким образом, возможности ускорения хроматографического анализа определяются эффективностью колонки H , ее селективностью по отношению к разделяемой паре K_c и сорбционной емкостью по отношению к наиболее сорбирующему компоненту Γ_0 .

3.2.6. Разделение многокомпонентной смеси

При анализе смеси, содержащей три компонента и более, критерии разделения соседних пиков имеют обычно различные значения. Так, если для хуже всего разделяемой пары $R_{эф} = 1$, то между пиками имеются «лишние» участки нулевой линии, соответствующие излишне затраченному времени. Если при прочих равных условиях изменить сорбционную способность неподвижной фазы так, чтобы все компоненты разделились с равными значениями $R_{эф}$, продолжительность анализа существенно уменьшится. Таким образом, у многокомпонентной системы задача выбора оптимальных условий разделения усложняется, так как появляется новая переменная, которую можно представить в виде изменения сорбционной емкости как функции порядкового номера пика на хроматограмме. При прочих равных условиях лучшим сорбентом следует считать тот, который обеспечивает равные критерии разделения между соседними пиками (одинаковую точность анализа).

Для оценки равномерности разделения используют критерий равномерности

$$\bar{\Delta} = n_K \tau_{и} \frac{R_{эф}}{t},$$

где n_K – число пиков на хроматограмме; $\tau_{и}$ – основание наиболее узкого пика; $R_{эф}$ – относится для наиболее плохо разделяемой пары; t – продолжительность анализа.

Критерий $\bar{\Delta}$ изменяется от 0 до 1, причем последнему значению соответствует разделение, когда между пиками нет «лишних» участков нулевой линии, ширины приблизительно одинаковы, а время удерживания первого компонента очень мало.

В качестве меры разделительной способности колонки часто используют «пиковую емкость», т. е. максимальное число пиков, которое может быть размещено на хроматограмме между пиками двух соседних гомологов (например, n -парафинов) при степени разделения для любой из пар, равной 1. Если степень разделения R для граничных гомологов обозначить R_r , то «пиковая емкость» равна $R_r - 1$.

Общая оценка качества и скорости разделения многокомпонентной смеси и сравнение хроматограмм, полученных с различными сорбентами и при различной эффективности колонок,

может осуществляться на основе коэффициента быстродействия λ

$$\lambda = n_K \frac{R_{\text{эф}}^2}{t},$$

являющегося критерием обобщенного типа. Он является функцией, как равномерности разделения, так и тех факторов, которые влияют на качество разделения двухкомпонентной смеси:

$$\lambda = 0,045 n_K \frac{K_c^2}{\Gamma_0 H},$$

где Γ_0 относится к наиболее сильно сорбирующемуся компоненту смеси; K_c – к наихудшим образом разделяемой паре.

Величина λ отвечает числу компонентов, разделяемых за единицу времени с критерием не ниже $R_{\text{эф}} = 1$. Она определяется селективностью колонки по отношению к хуже всего разделяемой паре, эффективностью колонки и сорбционной емкостью по отношению к последнему из разделяемых компонентов.

3.2.7. Качественный анализ: идентификация на основе величины удерживания

Газовая хроматография дает возможность проводить как индивидуальную, так и групповую идентификацию веществ (отнесение их к определенной группе соединений).

Индивидуальную хроматографическую идентификацию проводят с помощью следующих приемов:

1. Прямой метод, заключающийся в выделении из колонки индивидуальных сорбатов и последующей идентификации их независимыми способами (например, масс-спектрометрически).

2. Сравнение величины удерживания компонентов анализируемой смеси с величинами удерживания эталонов, компонентов эталонных смесей или с табличными данными, содержащимися в справочниках или ЭВМ-банках данных.

3. Применение зависимостей, связывающих величины удерживания веществ со значениями их физико-химических характеристик и условиями опыта.

Для групповой идентификации применяют приемы:

1. Реакционная газовая хроматография – превращение определенных

групп соединений, их удаление из анализируемой смеси, элементный анализ, качественные реакции в сочетании с хроматографическим анализом.

2. Анализ на колонках с селективными неподвижными фазами (использование тенденции изменения величины удерживания групп соединений с изменением опытных параметров).

3. Селективные детекторы с повышенной чувствительностью к соединениям определенных классов.

Задачи качественного анализа делят на три группы: анализ смеси, состав которой известен полностью; анализ смеси известного происхождения; анализ смеси неизвестного происхождения. В первом случае достаточно с помощью справочных данных по удерживанию или путем анализа эталонов подобрать сорбент, разделяющий компоненты смеси. Задачи второго типа могут быть решены непосредственно на уровне индивидуальной идентификации на основе измерений величины удерживания на одной или нескольких колонках. Для задач третьего типа, сначала необходим этап групповой идентификации.

Идентификация на основе величины удерживания:

1. *Использование индивидуальных эталонных веществ или их смесей.* Один из вариантов этого метода состоит в последовательном разделении анализируемой смеси и эталонной смеси в одинаковых условиях. Равенство времен удерживания пиков соответствующих компонентов обеих смесей – основа для идентификации. Если расход газа-носителя неодинаков, то вместо времен удерживания используют относительное удерживание или индексы удерживания.

Другой вариант заключается в том, что в исследуемую смесь вводят эталонный компонент (стандарт, вещество сравнения), наличие которого в этой смеси предполагается. Увеличение высоты соответствующего пика (без его расширения) по сравнению с высотой этого пика на хроматограмме, полученной до введения эталона, может свидетельствовать о присутствии искомого соединения в анализируемой смеси. Метод прост, но однозначная идентификация возможна лишь при наличии необходимых эталонов; гарантии разделения всех компонентов на используемой колонке; гарантии, что данное значение удерживания присуще только одному соединению. Эти требования выполняются не всегда.

2. *Использование литературных значений величин удерживания.*

В литературе опубликовано большое число сведений относительно удерживания и индексов удерживания веществ различных классов. Все шире осуществляют автоматическую идентификацию компонентов анализируемых смесей путем определения величин удерживания и сравнения их с данными, хранящимися в памяти ЭВМ.

Поскольку при расчете относительных и интерполяционных величин удерживания необходимо знание времени удерживания несорбирующегося вещества t_0 , в случае использования, например, пламенно-ионизационного детектора, нечувствительного к легким газам, приходится пользоваться косвенными методами. Так, если допустить линейную связь между логарифмом приведенного времени удерживания для трех последовательных гомологов (например, n -парафинов), 1, 2, и 3, и числом углеродных атомов в их молекулах, то

$$(t_{R_3} - t_0)/(t_{R_2} - t_0) = (t_{R_2} - t_0)/(t_{R_1} - t_0).$$

Откуда

$$t_0 = (t_{R_3} - t_{R_2}^2)/(t_{R_1} + t_{R_3} - 2t_{R_2}).$$

В общем случае для вычисления могут быть использованы времена удерживания не только нормальных парафинов, причем гомологи необязательно должны быть последовательными.

Нередко пики исследуемых сорбатов и стандартов взаимно перекрываются. В этих случаях могут быть использованы «метки» – вещества, пики которых не перекрываются на хроматограмме с пиками стандартов и анализируемых веществ. На рис. 3.9 изображена хроматограмма, полученная при анализе смеси n -нонана, бензола и n -ундекана.

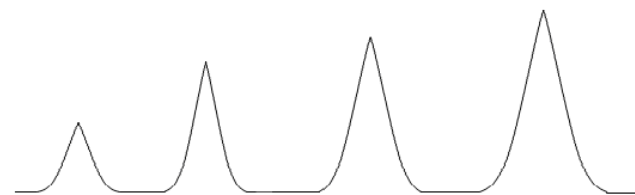
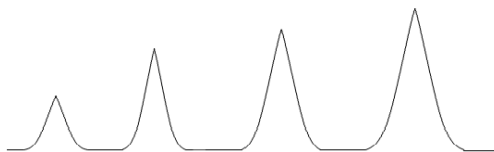


Рис. 3.9. Хроматограммы с взаимно перекрывающимися пиками исследуемых сорбатов и стандартов

Время удерживания бензола (колонка с полиэтиленгликолем 2 OM на хроматоне N – AW) несколько больше времени удерживания n -декана, однако вследствие перекрывания пиков вводить

n -декан в смесь нецелесообразно. Здесь n -нонан выступает в качестве метки (М), а n -ундекан – в качестве стандарта ($z + 1$). На рис. 3,9, б. изображена хроматограмма n -нонана, n -декана (z) и n -ундекана. Расчетное значение приведенного времени удерживания n -декана определяют как:

$$t'_{RZ(\text{расч})} = t'_{RM(I)} t'_{RZ(II)} / t'_{RM(II)}.$$

Здесь исследуемый сорбат α перекрывается с пиком одного из парафинов, например Z . Проводят анализ двух смесей: стандарта $Z + 1$ с веществом α (приведенные времена удерживания $t'_{R(Z+1)(I)}$ и $t'_{RX(I)}$), а затем стандартов Z и $Z + 1$ (прив. времена удерживания $t'_{RZ(II)}$ и $t'_{R(Z+1)(I)}$).

Необходимая точность определения удерживаемого объема может быть оценена с помощью уравнения

$$R = 0,212(\Delta\Gamma_0 / \Gamma_0)\sqrt{n}.$$

Пусть необходимо различить компоненты, время удерживания которых отличается на величину, соответствующую $R_{\text{эф}} \geq 0,5$. Тогда погрешность определения характеристик удерживания должна быть вдвое меньше:

$$\Delta V_R / V_R < 1/\sqrt{n}.$$

В общем случае, когда все компоненты, присутствие которых

возможно в смеси, разделяются на используемой колонке с четкостью не менее R_{\min} , допустима погрешность определения (и, естественно, точность табличных данных):

$$\Delta V_R/V_R = 2R_{\min}/\sqrt{n}.$$

Если последнее условие выполняется, то идентификацию, проведенную на основании однократного анализа, можно считать однозначной. В противном случае, когда в смеси могут присутствовать вещества с более близкими характеристиками удерживания, необходимо проводить несколько анализов (на различных колонках или при различных температурах).

3. *Использование зависимостей между величинами удерживания сорбатов, строением их молекул и физико-химическими свойствами.* Если априори известно о принадлежности смеси к определенной группе соединений близкой молекулярной структуры (или нескольким группам), то индивидуальная идентификация может быть осуществлена на основании корреляции между величинами удерживания, физико-химическими свойствами и строением их молекул (числом фрагментов того или иного типа, числом односторонних связей между атомами и т. д.). Правильность идентификации зависит от точности измерения величины удерживания, эффективности и селективности колонки, надежности используемых корреляций. Эти требования взаимосвязаны и зависят от того, насколько различаются величины удерживания соседних (по сорбируемости) компонентов смеси. Например, когда индивидуальную идентификацию осуществляют в пределах группы гомологов на основании зависимости между величиной удерживания и температурой кипения, требования к разделяющей способности колонки и точности измерения величины удерживания будут существенно ниже, чем в случае идентификации в пределах группы изомеров с близкими точками кипения.

Наиболее часто используют следующие корреляции:

1) логарифм относительного удерживания (или индекс удерживания) – число атомов С в молекулах гомологов (или в общем случае число повторяющихся звеньев);

2) логарифм относительного удерживания (или индекс удерживания) – температура кипения для группы сорбатов с близкой молекулярной структурой;

3) логарифм относительного удерживания (или индекс удерживания) на колонке с одной неподвижной фазой – соответствующая величина на колонке с другой неподвижной фазой;

4) логарифм относительного удерживания – обратная абсолютная температура (или индекс удерживания – температура) опыта.

Известны также корреляции между удерживанием и давлением насыщенного пара сорбатов, молярным объемом, дипольным моментом и др.

При выборе корреляций для решения конкретных задач нужно учитывать ограничения: круг сорбатов, для которых справедливо конкретное соотношение; точность линейной корреляции (разброс экспериментальных значений).

С помощью удачно подобранных корреляций значения величин удерживания могут быть предсказаны с точностью, близкой к точности экспериментальных значений.

3.2.8. Многоступенчатые методы идентификации.

Сочетание газовой хроматографии с другими методами исследования

Анализ на колонках с последовательно изменяющейся селективностью. Идентификация компонентов сложной смеси часто неоднозначна при анализе на двух и трех параллельных колонках. Пусть смесь из соединений 1, 2, 3 разделяют на колонках K_1 , K_2 , K_3 и K_4 , содержащих сорбенты с различной полярностью. Из колонки K_1 компоненты выходят в последовательности 1 + 2, 3, из колонки K_2 – 1, 2 + 3, из колонки K_3 – 1 + 2 + 3 и из колонки K_4 – 1 + 3, 2. На основании анализа на колонках K_1 , K_2 и K_3 нельзя обнаружить в смеси компонент 2, также как на основании данных о разделении на колонках K_2 , K_3 и K_4 невозможно обнаружить компонент 3. Если смесь содержит большее число компонентов, то положение усложняется. Кроме того, при рассмотрении двух или трех хроматограмм одной сложной смеси, полученных на колонках с разными сорбентами, часто невозможно установить, какой пик одной хроматограммы соответствует определенному пику другой. В таких

случаях рекомендуется анализ на колонках с последовательно изменяющейся селективностью сорбентов. Колонки с полярной и неполярными фазами или колонки с разным их соотношением дают возможность проследить «путь» каждого компонента при переходе от неполярной неподвижной фазы к полярной и идентифицировать соответствующие соединения. Изменение селективности можно осуществить также последовательным изменением температуры или давления в колонке от анализа к анализу, а также последовательным использованием колонок с одной и той же неподвижной жидкостью, но с различной степенью пропитки, когда на удерживание влияют как абсорбция, так и адсорбция.

Схемы анализа с переключением колонок. Для однозначной идентификации удобны многоступенчатые схемы с переключением колонок в процессе анализа. Так, рассматривая предыдущий пример идентификации составляющих трех компонентной смеси, можно показать, что если после разделения на колонке K_1 перевести первую зону в колонку K_2 , а вторую (содержащую компонент 3) удалить из системы, то регистратор, расположенный после второй колонки, запишет два пика, отвечающих компонентам 1 и 2, и, таким образом, идентификация будет осуществлена. При анализе сложных смесей сначала разделяют компоненты на колонке с неполярным сорбентом, а затем узкие фракции подаются на колонку второй ступени для детального разделения. Схема может включать один или два детектора. На рис. 3.10 изображена схема универсального хроматографа для разделения сложных смесей.

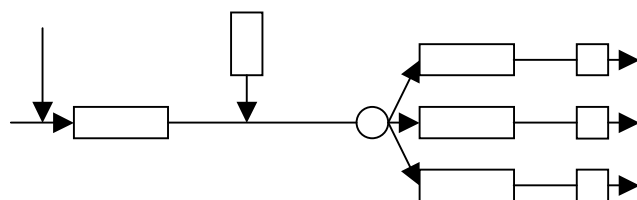


Рис. 3.10. Схема хроматографа для разделения сложных смесей

Он состоит из одной колонки (K_1) первой ступени и трех колонок (K_2 – K_4) второй ступени, находящихся в различных термостатах. Небольшая часть потока поступает в горелку пламенно-ионизационного детектора D_1 . Основную часть элюата первой

ступени направляют либо в одну из колонок второй ступени, либо непосредственно в атмосферу. Поток элюата после второй ступени направляется в детектор. Здесь во вторую колонку поступает лишь узкая фракция, и поэтому исключается взаимное перекрытие во второй колонке тех зон, которые были разделены на первой. На универсальном хроматографе можно однозначно идентифицировать компоненты по результатам однократного разделения, используя зависимость между удерживаемыми объектами на колонке первой ступени и на двух последовательно соединенных колонках. Для успешного проведения качественного хроматографического анализа компонентов смеси неизвестного происхождения (задача третьего типа) бывает необходимым определение совокупности величин удерживания каждого из компонентов на колонках с несколькими (3–6) неподвижными фазами. Такие многоэлементные спектры могут служить основой для отнесения исследуемых веществ к группам соединений определенной молекулярной структуры. Метод получения хроматограмм такого характера основан на выделении зоны, включающие компонент на первой колонке, с последующим элюированием ее через секции с различными сорбентами (рис. 3.11), причем после каждой секции небольшая часть потока отводится к детектору.

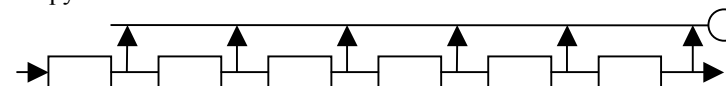


Рис. 3.11. Схема прибора для качественного анализа веществ на основе спектров удерживания

Определение функциональных групп с помощью качественных химических реакций. Если после выхода компонента из колонки провести качественную реакцию, то полученный результат в сочетании с данными по удерживанию служит основой как групповой, так и индивидуальной идентификации. На выходе из катарометра (или входом в пламенно-ионизационный детектор, куда поступает лишь часть потока) с помощью игл или другим способом части элюента подаются в сосуды, содержащие реактивы на определенные классы соединений, или на ленты, пропитанные реактивами. Таким способом определяют содержащиеся в пробе до 20–100 мкг органического соединения.

Методики удаления и превращения. Идентификацию соединений определенного класса можно осуществить также путем использования реагентов, взаимодействующих с этими соединениями, и хроматографического анализа смеси до и после такой обработки. На первой хроматограмме имеются пики всех компонентов, на второй – только пики непрореагировавших веществ. Прореагировавшие вещества идентифицируют по «разности» хроматограмм. Этот способ называют методикой удаления (вычитания). Секция с нанесенным на твердый носитель реактивом или с вычитающим адсорбентом может быть присоединена до и после хроматографической колонки либо между последовательно соединенными детекторами. Так, нормальные парафины в нефтяных фракциях идентифицируют, используя их необратимую (при рабочих условиях) адсорбцию молекулярным ситом, непредельные соединения идентифицируют, используя реакции с бромом (на угле), с серной кислотой (на силикагеле).

Пиролитическая газовая хроматография – разновидность реакционной газовой хроматографии (гибридный метод, включающий термическое разложение пробы, как правило, нелетучего или неустойчивого соединения), хроматографический анализ полученных продуктов.

Она особенно хороша для идентификации полимеров и определения их структуры, красок, тяжелых нефтепродуктов. Идентификацию нелетучих и неустойчивых соединений проводят путем сравнения хроматограмм продуктов пиролиза этих соединений с соответствующими хроматограммами продуктов пиролиза эталонных веществ. Так, содержание этилена в продуктах пиролиза полиэфиров можно считать мерой содержания этоксигрупп в нем.

Хромато-спектральные методы. Наиболее распространена хромато-масс-спектроскопия. Давление на входе в ионный источник масс-спектрометра поддерживается обычно равным 10^{-3} – 10^{-4} Па (10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст.), при этом с помощью специальных устройств (сепараторов) повышается концентрация анализируемых веществ в выходящем из колонки (обычно капиллярной) элюате. Современная аппаратура обеспечивает получение полной развертки масс-спектров за время, существенно меньшее продолжительности элюирования хроматографической зоны (порядка секунд или их долей), благодаря чему может быть произведена идентификация веществ в случае их

неполного разделения в колонки. Непрерывно фиксируется интенсивность трех фиксированных линий масс-спектров: отношение этих величин для каждого из компонентов анализируемой смеси – основа для их идентификации. Результаты анализа обрабатывают путем сравнения полученных данных со стандартными спектрами, содержащимися в каталогах (имеются данные для нескольких тысяч веществ) или в памяти ЭВМ. Широкое применение хромато-масс-спектрометрия получила при анализе сложных смесей нефтепродуктов, биологических объектов.

Соединение хроматографа с ИК-спектрометром осложнено тем, что ИК-спектрометр – статическая система и для нее требуется проба массой не менее 10^{-4} – 10^{-5} г (что не всегда обеспечивается капиллярной колонкой). В то же время ИК-спектроскопия – мощный метод идентификации: собраны данные для 60 000 соединений; разработаны системы для периодического анализа, устройства для последовательного соединения хроматографом (с прерыванием потока и с проточными ячейками). Время развертки спектра при этом измеряется секундами.

Использование селективных детекторов. Существуют детекторы с повышенной чувствительностью к сорбатам специфического строения, которые используют для целей идентификации. Электрозахватывающий детектор применяют для определения веществ с сильным сродством к электрону (галагеноалкинов, металлоорганических соединений). Термоионный детектор – для веществ, содержащих фосфор, азот. Пламенно-эмиссионный – для ароматических углеводородов, кулонометрический – для серы, азота, фосфора. Все детекторы селективны к тем или иным соединениям. Поэтому идентификацию можно проводить по двум хроматограммам, полученным при последовательном или параллельном соединении детекторов.

Определение элементарного состава веществ. Хроматографическое определение элементарного состава может служить средством идентификации компонентов анализируемой смеси, а также имеет самостоятельное значение. Метод заключается в окислении или восстановлении вещества с последующим хроматографическим анализом образующихся продуктов. По точности (погрешность 0,1–0,5%, а для

С и Н 0,05–0,1%) метод не уступает классическому элементному анализу, но более быстрый (несколько минут по сравнению с 1–3 ч), с меньшей пробой в 10–100 раз, автоматизированный.

Так для определения С и Н пробу сжигают в трубчатой печи, продукты через трубку с карбидом кальция (для превращения H_2O в $\text{CH}\equiv\text{CH}$) подают в охлаждаемую жидким азотом ловушку. Ацетилен и CO_2 испаряют в токе аргона или гелия, подают в хроматографическую колонку с силикагелем. Площади пиков ацетилена и CO_2 пропорциональны процентному содержанию Н и С в исследуемой пробе. Элементарный состав рассчитывают умножением площади пиков на соответствующие поправочные коэффициенты. Размер пробы, измеряемый миллиграммами, зависит от чувствительности данного детектора.

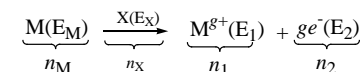
Азот определяют путем окисления пробы с получением свободного азота или его диоксида; серу – путем окисления до оксида серы или восстановлением до сероводорода; галогены, фосфор, мышьяк – путем гидрирования с получением галогенводородов, фосфина, арсина. С целью определения кислорода проводят восстановление на угольном контакте с образованием, как правило, CO . Адсорбентами для разделения при элементном анализе обычно являются порошки Р и O_2 , детекторами служат катарометры и плотнометры. Выпускаются анализаторы элементарного состава CHN и HNSO .

3.3. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Масс-спектрометрия – метод получения спектров масс (точнее отношения масс к заряду) ионов. Схема масс-спектрометра включает три главных элемента: ионный источник, анализатор и детектор. В ионном источнике создаются пучки ионов, как положительных, так и отрицательных, в зависимости от поставленной задачи, а иногда те и другие одновременно. В анализаторе под влиянием полей различной природы формируются пучки ионов определенной массы. В коллекторе получается спектр масс ионов. Теоретические основы масс-спектрометрии были заложены еще Д. Д. Томсоном в 1912 г.

3.3.1. Процессы ионизации и типы ионов. Методы ионизации. Большая часть исследований проводится с пучками ионов. Образование

положительных ионов является результатом взаимодействия молекулы, атома или радикала в газовой фазе (М) с электроном, фотоном, ионом или быстрой молекулой (Х), а также с макроскопическим телом, обладающим электрическим полем с высоким градиентом. Схематически процесс ионизации с образованием положительных ионов можно представить:



где n_M , n_1 , n_2 – число частиц в единице объема; E_M , E_X , E_1 , E_2 – энергия соответствующих частиц; g – степень ионизации: часто $g = 1$, тогда $n_1 = n_2$.

Частица Х должна иметь энергию выше энергии связи электрона на самой низкоэнергетической орбитали частицы М, т. е. E_X должно быть больше потенциала ионизации М. Избыток энергии частицы Х над потенциалом ионизации после ионизации распределяется между ионами M^{g+} с энергией E_1 и эммитированным электроном с энергией E_2 .

Ионизацию в основном ведут как непрерывный процесс, так что n_M и n_X сохраняются постоянными. В большинстве случаев однозарядные ионы образуются при выбивании электрона из наружной валентной оболочки атома. Образующийся ион может находиться как в основном, так и в возбужденном состоянии:



При ионизации двухатомных молекул возможны четыре варианта (рис. 3.12).

Электронное возбуждение и ионизация молекул АВ подчиняются принципу Франка – Кондона: за время электронного перехода межъядерное расстояние не изменяется. Поэтому такие переходы на диаграмме потенциальной энергии в форме кривых Морзе изображаются вертикальной линией. Если минимум потенциальной кривой ионного состояния смещен вправо относительно минимума кривой молекулы АВ (рис. 3.12, а) то переход на более высокий по энергии электронный уровень приводит к образованию молекулярного иона в различных возбужденных колебательных состояниях. Если энергия иона AB^+ больше энергии его диссоциации D_0 и потенциал ионизации атома А меньше, чем атома В, то возможна диссоциация иона AB^+ с образованием атомного иона A^+ . При этом в масс-спектре будут молекулярный ион AB^+ , атомный ион A^+ и атом В. На рис. 3.12, в изображен процесс ионизации с переходом в антисвязывающее

состояние, которое приводит к образованию иона A^+ и атома B (без молекулярного иона). Время диссоциативной ионизации 10^{-13} с, т. е. порядка периода колебания молекулярного иона. Вертикальный переход из основного (нижнего) электронного состояния может привести к ионизации с образованием возбужденного иона AB^{+*} (рис. 3.12, z).

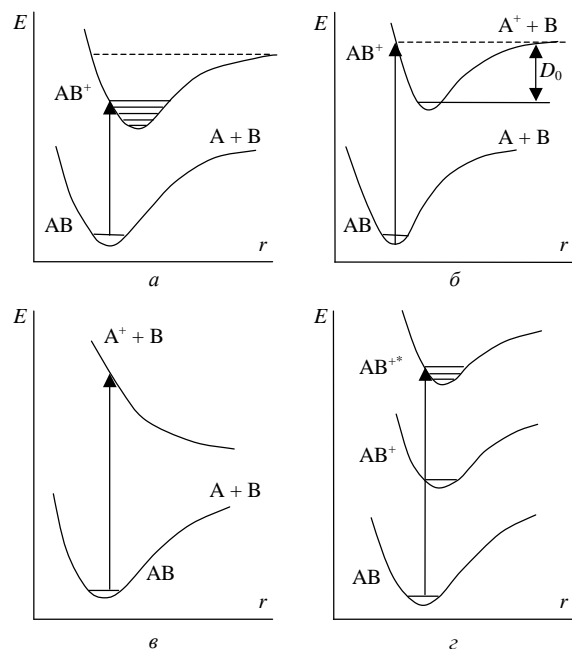


Рис. 3.12. Потенциальные кривые для двухатомных молекул и их ионов в различных электронных состояниях:

a – ионизация без диссоциации; $б$ – ионизация с частичной диссоциацией; $в$ – ионизация с полной диссоциацией; z – ионизация с образованием возбужденного иона

Процессы многоатомных молекул еще более сложны. Двумерные кривые Морзе заменяются потенциальными поверхностями в пространстве $[3N - 6] + 1$ координат (где N – число атомов в молекуле). Если поверхности для различных состояний молекулярного иона M^+ (катион-радикала) пересекаются, то возможны безизлучительные переходы с перераспределением

колебательной энергией. Молекулярный ион устойчив, если такое перераспределение энергии не приводит к диссоциации по связи. В противном случае происходит фрагментация иона с выделением тепла.

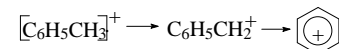
Таким образом, ионизация многоатомных молекул приводит к сложным процессам образования нескольких типов ионов.

Молекулярные ионы – ионы с массой ионизируемой молекулы (M^+). С увеличением числа атомов в молекуле увеличивается вероятность фрагментации молекулярного иона. Например, углеводороды с малой молекулярной массой образуют M^+ , бензольное кольцо – устойчивая группировка, образующая M^+ . В ароматических углеводородах вероятность образования M^+ выше, чем в неароматических.

Стабильность M^+ можно повысить, вводя в молекулу группы CH_3O^- , $C_6H_5^-$, $(CH_3)_2N^-$, и др., или понизить, вводя NO_2^- , ONO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- . Повышение температуры образца перед ионизацией может существенно изменить масс-спектр в связи с повышением внутренней энергии молекулярного иона, способного к фрагментации.

Осколочные ионы. Фрагментация M^+ может идти по разным направлениям, обусловленным строением исходной молекулы и методом ионизации. Это мономолекулярный процесс. Так при ионизации CCl_4 получают ионы CCl_3^+ , CCl_2^+ , CCl^+ , Cl^+ , C^+ . Увеличение энергии ионизирующих частиц вызывает более глубокий распад молекулярного иона. Строгой теории фрагментации M^+ нет. Для описания фрагментации необходимы знания электронных состояний ионов и вероятностей переходов между ними, качественные представления о направлениях фрагментации на основе принципа минимума структурных изменений при разрыве связей.

Перегруппировочные ионы. Процесс ионизации сопровождается значительными перестройками в молекуле с разрывом одних и образованием других связей. Например, ион тропилия образуется по схеме



Этот ион наблюдается во многих производных толуола. Циклическое строение, приводящее к равноценности всех 7 атомов углерода, доказано методом изотопного замещения. Перегруппировка

атомов, не включающих атом водорода, называется *скелетной*.

Метастабильные ионы – неустойчивые ионы. Если время распада иона $\sim 10^{-5}$ с, то это близко к времени нахождения иона в камере масс-спектрометра на пути от ионного источника до анализатора. В этом эксперименте будут регистрироваться ионы распада.

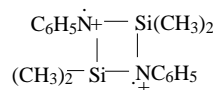
Отрицательные ионы образуются в результате:

- резонансного захвата: $AB + e^- = AB^{\bullet-}$;
- диссоциативного резонансного захвата: $AB + e^- = A^- + B^{\bullet}$;
- ион-молекулярной реакции: $AB + C^- = ABC^-$;
- распада молекулы на пару ионов: $AB = A^- + B^+$.

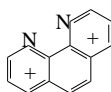
Вероятность образования отрицательных ионов при электронном ударе очень мала (10^{-7} на одно столкновение), а положительных значительно выше (10^{-4} на одно столкновение).

Масс-спектр отрицательных ионов много беднее, чем положительных, но может дать важную информацию о молекулах (их строении).

Многочарядные ионы образуются крайне редко. Хотя для ароматических соединений образование двухзарядных ионов довольно частое явление. Условием стабилизации двухзарядного иона является максимальное разделение зарядов:



или



Двухзарядные ионы также могут претерпевать фрагментацию.

Ионизация молекул должна проводиться в таких условиях, при которых образовавшийся ион вне зависимости от метода ионизации не претерпевал бы никаких столкновений с другими молекулами или ионами. Экспериментально поток молекул без столкновений можно получить при молекулярном течении газа и в молекулярном пучке. Условием молекулярного течения является истечение газа через отверстие, диаметр d которого значительно меньше длины свободного пробега молекул λ_m , т. е. $d \ll \lambda_m$ или $30d \sim \lambda_m$. Поскольку

длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению, давление газа должно быть не более 10 Па (диаметр несколько мкм).

Метод ионизации электронным ударом – наиболее распространен. Обычно используют электроны с энергией 50–100 эВ, что достаточно для ионизации молекул разных классов соединений. Число ионов, образующихся в единицу времени при ионизации электронным ударом, определяет ионный ток: $I_j = I_e n_j \sigma_j l$, где I_j – электронный ток; n_j – число ионизируемых атомов или молекул в единице объема; l – длина пути электронов в ионизируемом газе; σ_j – сечение ионизации молекулы, зависящее от энергии электронов в ионизирующем пучке. Чем больше размеры атомов и молекул, тем больше σ_j . Сечение ионизации характеризует вероятность ионизации и зависит от типа молекул и используемых энергий ионизирующих электронов. Минимальная энергия электронов, при которой появляется ион, называется потенциалом появления иона (ПП): ПП ~ 20 –30 В.

Максимум $\sigma(V) \sim 70$ В. При низких энергиях электронов, близких к ПП, масс-спектр содержит в основном молекулярный ион. Увеличение энергии электронов приводит к диссоциативной ионизации. Схема ионного источника дана на рис. 3.13.

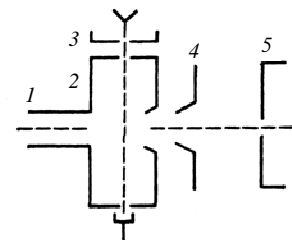


Рис. 3.13. Принципиальная схема ионного источника:
1 – напускной канал; 2 – ионизационная камера; 3 – электронная пушка;
4 – вытягивающая линза; 5 – фокусирующая линза; 6 – ионный пучок

Газообразные и легколетучие вещества поступают в источник из системы напуска. Труднолетучие и термически неустойчивые вещества испаряют непосредственно в источнике, в виде мономолекулярного пучка направляют в ионизационную камеру. Положительные ионы вытягиваются из камеры электрическим полем 1–3 кВ. Давление в камере $\sim 10^{-3}$ Па. Методом электронного удара можно получить и анионы, поменяв полярность в ионизационном

источнике.

Метод фотоионизации обеспечивает большую монохроматичность излучения. Реализуется при использовании ультрафиолетового излучения разряда в благородных газах и дифракционной решетки в качестве монохроматора. Энергия ионизирующего излучения 7–15 эВ. Не имеет широкого распространения из-за технических трудностей.

Ионизация электрическим полем достигается на электродах в виде острия при градиенте поля $\sim 10^7\text{--}10^8$ В/см. Под влиянием такого сильного поля происходит туннельный переход электрона от молекулы к аноду за 10 с и образуется положительный ион-радикал, который выталкивается этим полем. Обычно фрагментация не проявляется и получают молекулярные ионы. Диссоциативная ионизация происходит при увеличении напряжения. Недостаток метода: низкое значение ионного тока, плохая воспроизводимость масс-спектра.

Химическая ионизация осуществляется при столкновении иона газа-реагента (метана, пропана) с исследуемой молекулой. Ионы газа-реагента (CH_5^+ , C_2H_5^+ , C_3H_7^+) получают в ионизационной камере электронным ударом. Эти ионы – сильные кислоты Льюиса. В ион-молекулярных реакциях они либо присоединяют протон к молекуле с образованием иона $(\text{M} + \text{H})^+$, либо отщепляют гидрид-ион с образованием иона $(\text{M} - \text{H})^+$.

Поверхностная ионизация. Ионный поток получается путем эмиссии катионов с поверхности, нагретой до высоких температур. Температурная зависимость ионных токов в этом методе позволяет определять потенциалы ионизации атомов, молекул и радикалов.

Комбинированные методы ионизации. Для увеличения эффективности исследований конструируют источники, сочетающие два вида ионизации: электронным ударом и электрическим полем или электронным ударом и химической ионизацией. Масс-спектры оказываются более информативными в структурных исследованиях.

В случае органических соединений, которые невозможно перевести в пар нагреванием из-за деструкции, используют дополнительные методы ионизации или электрическим полем с высоким градиентом около поверхности исследуемого вещества, или вторичной ионизации (потoki первичных ионов, например Ar^+ ,

направляются на вещество, нанесенное на серебряную пластинку). Поверхность пластинки служит источником вторичных ионов изучаемого вещества.

3.3.2. Принципиальные схемы масс-спектрометров: магнитного, динамических (времяпролетного и квадрупольного), ион-циклотронного резонанса

В масс-спектрометрах ионные потоки измеряют электрическими методами. Различают статические и динамические масс-спектрометры. В первом типе разделение и фокусировка ионов осуществляется статическим электрическим или магнитным полем, а во втором – переменным электрическим.

Магнитный масс-спектрометр. Схема магнитного масс-спектрометра приведена на рис. 3.14.

В ионном источнике формируется пучок моноэнергетических ионов в поле ускоряющего напряжения V с энергией

$$\frac{mv^2}{2} = eV,$$

где v – скорость иона; m – его масса; e – единичный заряд иона.

Направленный перпендикулярно магнитному полю пучок ионов испытывает действие силы Лоренца

$$F = e[vB],$$

где B – индукция магнитного поля.

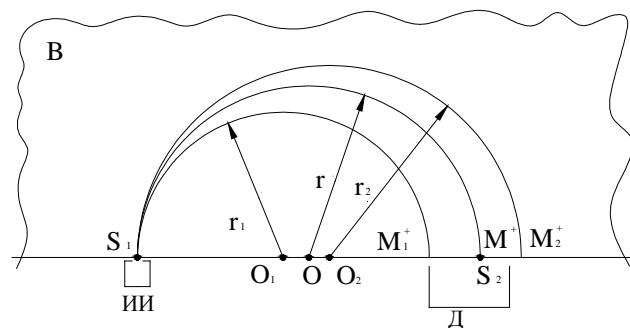


Рис. 3.14. Схема магнитного масс-спектрометра:

ИИ – ионный источник; Д – детектор; S_1 – выходная щель; S_2 – входная щель;
 B – магнитное поле, направленное перпендикулярно плоскости рисунка;
 O_1, O_2 – центры и r_1, r, r_2 – радиусы окружностей, по которым движутся ионы M_1^+, M^+, M_2^+

В магнитном поле ионы движутся по окружностям разного радиуса. Для положительных ионов это движение подчиняется правилу левой руки: ладонь направлена вдоль V и в нее входят магнитные силовые линии B ; большой палец показывает направление силы F . В связи с взаимной перпендикулярностью векторов уравнение для силы принимает простой вид:

$$F = evB.$$

Приравняв силу F к центростремительной силе, имеем:

$$\frac{mv^2}{r} = evB$$

или

$$r = \frac{mv}{eB},$$

где r – радиус кривизны траектории. В постоянном магнитном поле B $r = \text{const}$, а следовательно траектория движения иона – окружность. Комбинируя уравнения и исключая v для однозарядных ионов, получаем:

$$\frac{m}{e} = \frac{r^2 B^2}{2V}.$$

Для заданных величин r, B, V можно измерить ток ионов массой m . Изменяя ускоряющий потенциал V (электростатическая развертка) или индукцию магнитного поля B (магнитная развертка), получают ионный масс-спектр. Чаще применяют магнитную развертку. Эксперименты по изучению зависимости ионного потока от энергии ионизирующих электронов E проводят при фиксированных B и V .

Метастабильный ион M_0^+ диссоциирует на пути входа в анализатор на две частицы: ион M_1^+ и нейтральную частицу ($M_0 - M_1$), т. е.

$$M_0^+ = M_1^+ + (M_0 - M_1).$$

В этом процессе выделяется незначительное количество внутренней энергии. Это означает, что первоначальный ион диссоциирует так, что

осколки продолжают двигаться с той же скоростью v , что и ион M_0^+ , т. е.

$$eV = \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{m_1 v^2}{2} + \frac{(m_0 - m_1) v^2}{2},$$

где m_0, m_1 – массы ионов M_0^+ и M_1^+ .

Следовательно, кинетическая энергия иона M_1^+ может быть выражена через кинетическую энергию иона M_0^+ как $\frac{m_1}{m_0} eV$. Радиус окружности, по которой движется ион M_0^+ , непосредственно связан с массой и энергией иона уравнением

$$r_0 = \frac{\sqrt{2m_0 eV}}{eB}.$$

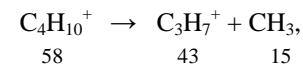
Для осколочного иона M_1^+ по аналогии имеем:

$$r_1 = \frac{\sqrt{2m_1 \frac{m_1}{m_0} eV}}{eB},$$

или

$$\frac{r^2 B^2}{2V} = \frac{m^*}{e} = \frac{m_1^2}{m_0 e}.$$

Из уравнения (3.48) следует, что осколочный ион появится на плоскости коллектора в том же месте, где и нормальный ион с эффективной массой $m^* = m_1^2 / m_0$. Так, в масс-спектре *n*-бутана наблюдают диффузный пик с относительной молекулярной массой 31,9, что объясняется процессом



так как $43^2 / 58 = 31,9$.

Важными характеристиками масс-спектрометра являются: фокусировка пучка ионов, разрешающая сила и чувствительность.

Формирование изображения источника и уменьшение расходимости потока ионов в магнитном поле называется *фокусировкой по направлению*. Хорошая фокусировка важна для увеличения чувствительности и разрешающей способности прибора.

Разрешающая сила R спектрометра определяет возможность

разделить два соседних пика – для ионов с наибольшей массой m и массой $m + \Delta m$ – и выражается уравнением

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{r}{S_1 + \delta + S_2},$$

где S_1, S_2 – ширина выходной и входной щели; δ – уширение ионного пучка из-за несовершенства фокусировки. Так, разрешение 250 означает, что два одинаковых пика для ионов с относительными массами 251 и 250 разделены на ленте самописца, и в минимуме между ними интенсивность тока не превышает 10% полного ионного тока. Радиус кривизны r колеблется от 0,1 м до нескольких метров и определяет размеры прибора. Если $R \leq 2000$ низкое разрешение, $R > 10\,000$ – высокое разрешение. Двойная фокусировка увеличивает разрешение до 30 000 (иногда 10^6).

Чувствительностью прибора называют минимальное определяемое давление паров изучаемого вещества и его минимальную массу.

Для образования и разделения ионов в спектрометре создают малые давления паров исследуемых веществ и высокий вакуум (до 10^{-6} Па), что определяет малые ионные потоки (10^{-8} – 10^{-14} А) и малые расходы проб. Чувствительность масс-спектрометров по давлению достигает 10^{-14} Па, а по примесям до $10^{-4}\%$. Для получения масс-спектра достаточно несколько микрограммов вещества. Результаты масс-спектрометрического эксперимента представляют в виде графика зависимости ионного тока I (%) от m/e либо в виде таблиц, в которых за 100% принят пик для максимального ионного тока. В общем случае легко обнаружить пик с интенсивностью 1% от суммарного ионного тока. Недостатки магнитных масс-спектрометров: низкая скорость измерений, большие габариты и масса.

В настоящее время разработали методы получения масс-спектров в переменных электрических полях.

Времяпролетный масс-спектрометр. Принципиальная схема этого масс-спектрометра проста (рис. 3.15).

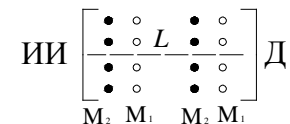


Рис. 3.15. Схема времяпролетного масс-спектрометра:
 L – участок дрейфа

Ионный источник испускает короткие импульсы ионов, поскольку электронная пушка работает в импульсном режиме (несколько микросекунд). Если все ионы начали движение из источника в момент ускоряющего импульса 0,01 мкс, то все они получили одинаковую энергию eV . Из равенства $\frac{mv^2}{2} = eV$ следует, что

$$\text{скорость иона } v = \sqrt{\frac{2eV}{m}}.$$

Тогда время движения через участок дрейфа L равно:

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2eV}},$$

т. е. ионы разной массы пролетают участок дрейфа L с разным временем. Если детектор фиксирует точное время, то получается информация о массе ионов. Весь спектр можно получить за 10^{-3} с при неограниченном диапазоне массовых чисел. Недостаток – ограниченное разрешение (до нескольких тысяч).

Квадрупольный масс-спектрометр. На четыре электрода – квадруполя попарно подается переменное напряжение в форме $U + V_0 \cos \omega t$ на оси x и $-(U + V_0 \cos \omega t)$ на оси y (рис. 3.16).

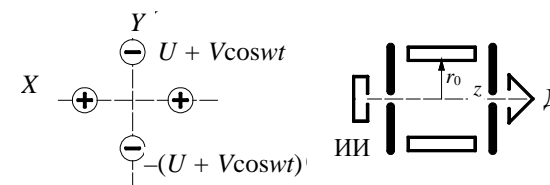


Рис. 3.16. Схема квадрульного масс-спектрометра

Принцип работы такого анализатора основан на том, что при прохождении ионов через квадруполь часть ионов может иметь ограниченную амплитуду колебаний, в то время как амплитуда колебаний другой части ионов неограниченно возрастает со временем. Первая часть достигает детектора, а вторая нейтрализуется на поверхностях электродов. Режим работы анализатора выбирают так, чтобы он выполнял роль фильтра масс. Прибор может работать при относительно высоких давлениях газа (до 0,1 Па). Разрешающую способность до нескольких тысяч во многом определяет точность изготовления электродов и их установки порядка микрометра. Длина квадруполя составляет 0,2–1,0 м.

Спектрометр ион-циклотронного резонанса. В магнитном поле, перпендикулярном траектории иона, последний движется по окружности:

$$\frac{mv^2}{r} = evB.$$

При этом период обращения T не зависит от энергии частицы, так как $T = \frac{2\pi r}{v}$. Учитывая уравнение (3.51), получаем $T = \frac{2\pi m}{eB}$.

Частота вращения $\omega_c = \frac{2\pi}{T} = \frac{eB}{m}$. Таким образом, для данного типа ионов период и частота зависят только от индукции магнитного поля и массы ионов. В связи с тем что ионы из ионного источника вылетают под различными углами к магнитному полю, их траектория имеет форму цилиндрической спирали (рис. 3.17).

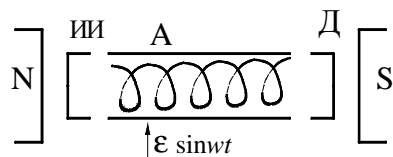


Рис. 3.17. Схема спектрометра ионно-циклотронного резонанса:
N, S – полюса магнита; ИИ – ионный источник; А – анализатор; Д – детектор

Это увеличивает время движения иона в анализаторе до 5–10 мс, в то время как при движении по прямой оно составляло бы

доли микросекунды. При приложении переменного электрического поля перпендикулярно магнитному на частотах $\omega = \omega_c$ происходит поглощение энергии, так как будет иметь место циклотронный эффект ускорения движения иона с раскручиванием спирали. Функция поглощения энергии от частоты дает масс-спектр. Для такого спектрометра не требуется низкого давления, поскольку частота циклотронного резонанса ω_c иона не зависит от его скорости, случайные столкновения с молекулами газа не влияют на определяемую частоту. Поэтому ион-циклотронный резонанс может быть использован для изучения реакций ионов и нейтральных частиц. Отрицательные ионы, образованные при столкновении с медленными электронами, движутся по спирали с противоположным направлением вращения. Они так же регистрируются при частоте, соответствующей их массе.

3.3.3 Применение масс-спектрометрии. Идентификация и установление строения веществ

Точное значение относительной молекулярной массы, полученное из измерения в масс-спектре тока молекулярных ионов, необходимо для установления молекулярной формулы вещества. Относительная молекулярная масса измеряется в атомных единицах массы (а. е. м.), которая составляет $1/12$ массы изотопа $^{12}\text{C} = 12,000\,000$. В этой шкале атом Н имеет массу 1,007 825, а кислорода $^{16}\text{O} = 15,994\,914$. Таким образом, масса атома, измеренная с высокой точностью, отличается от массового числа. Так, для CO_2 и C_3H_8 оно равно 44, но их точные относительные молекулярные массы равны соответственно 43,989 828 и 44,062 600, т. е. разница составляет 0,072 772 а. е. м. Масс-спектрометр с разрешением 1000 позволяет разделить пучки ионов CO_2^+ и C_3H_8^+ , когда они получают одновременно. Значительно большее разрешение необходимо для разделения дублета ионов CO^+ и N_2^+ , так как их массы равны соответственно 27,9949 и 28,0062 а. е. м. На масс-спектрометре с разрешением в 100 000 однозначно определена, например, молекулярная формула адреналина $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$.

Определение атомного состава по точному значению массы проводится с использованием таблиц точных масс для различных соотношений числа атомов С, Н, О, и N, как наиболее распространенных

элементов.

При исследовании с невысоким разрешением дополнительно к определению типа молекулярного иона с массовым числом M измеряют пики для изотопных ионов, включающих более легкие или более тяжелые изотопы (с массовыми числами $M \pm 1$, $M \pm 2$ и т. п.). Одновременное присутствие нескольких изотопов в молекуле маловероятно. Обычно в масс-спектре наряду с ионом M^+ будет присутствовать ион $(M + 1)^+$ с интенсивностью, пропорциональной распространенности изотопов на Земле. Малая вероятность присутствия в молекуле двух изотопов одного вида (например, тяжелых) или различных атомов приводит к меньшей интенсивности пика для ионов $(M + 2)^+$.

В качестве минимального значения для экспериментальных исследований отношения $I(M + 2) / I(M)$ принято 0,01.

Табл. 3.1 иллюстрирует соотношение интенсивности пиков молекулярных ионов с различным содержанием изотопов.

Таблица 3.1

Соотношение интенсивности пиков молекулярных ионов с различным содержанием изотопов

Массовое число M		$I(M + 1) / I(M)$	$I(M + 2) / I(M)$
$M = 15$	NH	0,40	<0,01
	CH ₃ [*]	1,13	<0,01
$M = 30$	NO [*]	0,42	0,20
	N ₂ H ₂	0,79	<0,01
	CH ₂ O	1,15	0,20
	CH ₄ N [*]	1,53	0,01
	C ₂ H ₆	2,26	0,01
$M = 31$	NON	0,44	0,20
	N ₂ H ₃	0,81	<0,01
	CH ₃ O [*]	1,17	0,20
	CH ₃ N	1,54	<0,01

* Наиболее распространенные фрагментарные ионы.

При значительных энергиях ионизирующих электронов (~70 эВ) в массе-спектре может практически отсутствовать молекулярный ион. Тогда проводят эксперимент при уменьшении энергии ионизирующих электронов или используют отрицательные ионы, или изменяют метод ионизации, применяя химическую ионизацию или ионизацию неоднородным электрическим полем. Если все эти приемы

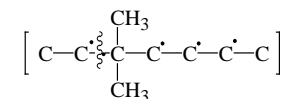
неэффективны, то проводят химическую модификацию соединения, получая производное исходного вещества, молекулярный ион которого стабилен. Для этого вводят в молекулу группировку с низким потенциалом ионизации или удаляют из молекул группу, дестабилизирующую молекулярный ион. Установив молекулярную формулу вещества, можно определять химическое строение молекулы. На основе брутто формулы для органического соединения вычисляют фактор неопределенности, который состоит в том, что, замещая галоген на CH₃, а кислород или серу на CH₂ и азот на CH группу, получают формулу углеводорода. Составление с CH_{2n+2} дает число кратных связей или насыщенных циклов. Такая альтернатива разрешается анализом данных ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии.

Дальнейший ход расшифровки масс-спектра основывается на закономерностях фрагментации. Спектр, содержащий много осколочных ионов, интенсивность пиков которых увеличивается с уменьшением m/e , как правило соответствует алифатическому углеводороду или его производному. Ароматические соединения имеют интенсивный пик молекулярного иона.

Главные осколочные ионы позволяют выяснить основные направления диссоциативной ионизации. Предполагаемый путь фрагментации проверяют анализом положений пиков метастабильных ионов.

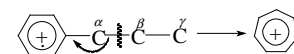
Примером установленных закономерностей фрагментации являются следующие схемы разрыва связей.

1. У разветвленных углеводородов наиболее вероятен разрыв связей у места ветвления:



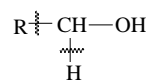
2. Вероятность разрыва связи C–H уменьшается с увеличением длины цепи углеводорода.

3. В ароматических производных наиболее вероятен разрыв β-связи с образованием перегруппировочного тропилиевого иона C₇H₇⁺:



4. В масс-спектрах характерными осколочными ионами являются

ионы с массами 31 и $M - 1$, которые соответствуют следующей схеме разрыва связей:



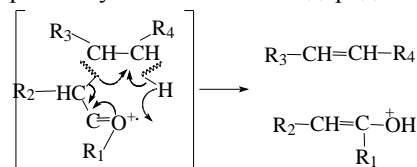
Предполагают, что при образовании иона происходит стабилизация за счет образования кратной связи $\text{CH}_2=\text{O}^+\text{H}$ (31) или $\text{RCH}=\text{O}^+\text{H}$ ($M - 1$). Такие же схемы возможны для разветвления спиртов.

5. Для аминов $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{R}$ характерен разрыв α -связи



с образованием иона $\text{N}^+\text{H}_2 = \text{CH}_2$ (30). Значительным также является пик $\text{H}_2^+\text{N} = \text{CHR}$ ($M - 1$).

6. Масс-спектр кетонов содержит ионы. Если алкильная цепь содержит три атома углерода и более, происходит разрыв β -связи и далее перегруппировка с участием атома водорода:



В этом случае кроме иона образуется устойчивая нейтральная молекула олефина.

7. Металлоорганические соединения обладают крайне низкой энергией связи металл – углерод, что приводит к резкому уменьшению интенсивности молекулярного иона в масс-спектре.

8. Алифатические фториды, хлориды и бромиды дают малую интенсивность молекулярного тока, но йодиды имеют значительный пик молекулярного иона.

Подобные и более детальные закономерности установлены для многих классов соединений.

Наиболее эффективно совместное использование нескольких физико-химических методов.

Широкое применение масс-спектрометрия для установления химического строения нашла в органической химии, так как

гомологические ряды позволяют выявить закономерности, связывающие химическое строение и масс-спектр.

Расчет энергии разрыва химических веществ. При определении потенциалов ионизации проводят регистрацию ионного потока (J) в зависимости от напряжения (E), ускоряющего ионизирующие электроны (ионизация электронным ударом).

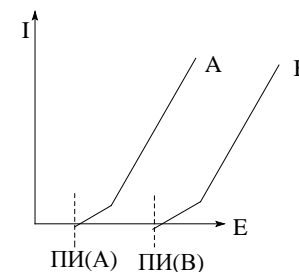


Рис. 3.18. Зависимость ионного потока от напряжения, ускоряющего ионизирующие электроны

Начальный участок кривых эффективности ионизации («хвост») имеет пологий подъем в связи с немонохроматичностью ионизирующих электронов (разброс по энергии 0,5–1,0 эВ) и распределением ионов по колебательно-вращательным уровням энергии.

Экстраполяция линейного участка $J(E)$ на ось E дает завышенное значение потенциала ионизации (ПИ), являющейся их верхним пределом. При диссоциативной ионизации наблюдают осколочные ионы, для которых могут быть получены кривые эффективности ионизации. Для этого измеряют ионный ток, варьируя E . Потенциал появления иона (ПП) при диссоциативной ионизации молекул на ион R_1^+ и радикал R_2 запишется в виде

$$\text{ПП}(\text{R}_1^+) = \text{Д}(\text{R}_1 - \text{R}_2) + \text{ПИ}(\text{R}_1) + T(\text{R}_1^+, \text{R}_2) + E(\text{R}_1^+, \text{R}_2),$$

(ногоатомная молекула, условно состоящая из двух частей (радикалов R_1 и R_2) где $\text{ПП}(\text{R}_1^+)$ – потенциал появляющегося иона $\text{R}_1 = M - \text{R}_2$; $\text{Д}(\text{R}_1 - \text{R}_2)$ – энергия диссоциации молекулы $\text{R}_1 \text{ R}_2$; $T(\text{R}_1^+, \text{R}_2)$ – кинетическая энергия осколков R_1^+, R_2 ; $E(\text{R}_1^+, \text{R}_2)$ – энергия возбуждения R_1^+ и R_2 .

Обычно считают, что потенциал появления иона соответствует минимальной энергии возбуждения E , которую принимают равной нулю. Также часто не учитывается кинетическая энергия R_1^+ и R_2 , которая составляет малое значение по сравнению с ПП и ПИ. Измерив $\text{ПП}(R_1^+)$, рассчитывают энергию диссоциации:

$$D(R_1 - R_2) \approx \text{ПП}(R_1^+) - \text{ПИ}(\text{ш}_1).$$

С другой стороны, это уравнение позволяет определять потенциал ионизации радикалов:

$$\text{ПИ}(R_1) \approx \text{ПП}(R_1^+) - D(R_1 - R_2).$$

В табл. 3.2 приведены данные по значениям ПИ ряда органических соединений.

Таблица 3.2

Значения потенциала ионизации для некоторых органических соединений

Молекула	ПИ, эВ	Молекула	ПИ, эВ
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	11,21	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	9,06
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	9,73	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	8,26
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	10,36	$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	9,95
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$	10,06	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	8,16
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	10,51	$\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	7,76

Значения ПИ уменьшаются для молекул, имеющих кратные связи, что согласуется с представлением об отрыве внешнего электрона с верхней занятой молекулярной орбитали (МО). При наличии кратных связей и сопряженных связей уменьшается разность энергии между верхней связывающей МО и разрыхляющей МО.

В алканах ПИ уменьшается с увеличением числа атомов С от 12,98 эВ для CH_4 до 10,08 эВ для n -гептана. Это указывает на то, что МО охватывает всю молекулу, а не локализована на связи.

Найдена линейная корреляция между ПИ аминов и эфиров, аминов и алкильных радикалов. Значения ПИ аминов и эфиров, аминов и алкильных радикалов важны для исследования комплексов с переносом зарядов, термохимических расчетов, строения ионов и т. п.

Очень важны результаты по энергии разрыва химических связей (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Значения энергии разрыва химических связей органических соединений

Молекула	D , кДж/моль	Молекула	D , кДж/моль	Молекула	D , кДж/моль
$\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}$	428	$\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{Cl}$	338	$\text{H}_2\text{N}-\dot{\text{N}}\text{H}_2$	252
$\text{C}_2\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}$	407	$\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{Cl}$	254	$\text{O}_2\text{N}-\dot{\text{N}}\text{O}_2$	57
$\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	323	$\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{Cl}$	254	$\text{F}_2\text{N}-\dot{\text{N}}\text{F}_2$	80
$\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}$	428	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}$	202		

Значительное уменьшение энергии разрыва связи СН и С–Сl в аллильных и бензильных производных подтверждает представление о сопряжении в соответствующих радикалах. Энергия разрыва N–N-связи также зависит от заместителей и валентного состояния атома.

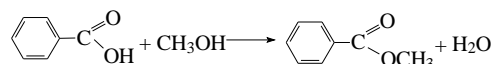
В отличие от средней энергии связей, характеризующей энергию атомизации молекулы, энергии разрыва связей изменяются по мере отрыва от атомов. Так, $D(\text{HO}-\text{H}) = 495,6$ кДж/моль, но $D(\text{OH}) = 425,0$ кДж/моль, при средней энергии связи $E(\text{O}-\text{H}) = 461$ кДж/моль.

С точки зрения теории химического строения большой интерес представляют данные по энергии диссоциации 2-атомных молекул и ионов элементов первой группы. Так, $D(\text{H}_2) > D(\text{H}_2^+)$ (433,9 и 256,6 кДж/моль), что соответствует ослаблению 2-центральной связи при удалении одного спаренного электрона. Однако простая концепция спаренных электронов, осуществляющих связь, не согласуется с данными для других молекул и ионов:

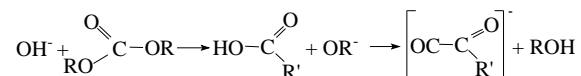
Молекула	Li_2	Li_2^+	Na_2	Na_2^+	Li_2	Li_2^+
D , кДж/моль	79,5	121,8	71,4	94,5	53,8	88,0

Масс-спектрометрия в химической кинетике. Общий принцип применения метода масс-спектрометрии в кинетических исследованиях основан на возможности идентификации и определения количества вещества во времени. Константы скоростей элементарных процессов в условиях равновесного энергетического распределения участвующих в химической реакции частиц по степеням свободы определяют из

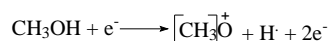
измерений концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции. Таким образом, были определены константы скоростей очень быстрых реакций атомов H с молекулами F₂, Cl₂, O₂, C₂H₄, C₃H₆, радикалами CH₃, HO⁰₂. Наиболее распространенным способом изучения механизма реакции оказался *метод изотопной метки*, которая представляет собой более тяжелый изотоп элемента. Так, для реакции бензойной кислоты с метанолом, меченым кислородом – 18:



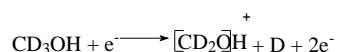
Найдено, что именно кислород спирта становится эфирным кислородом. Реакция этерификации происходит с отщеплением группы OH от кислоты и атома H от спирта. Гидролиз эфира протекает по обратной реакции:



Изотопная метка активно используется в масс-спектрометрии для исследования механизма фрагментации и установления структуры ионов. Использование дейтерированного метанона позволило предположить, что при ионизации отщепление водорода осуществляется в основном от метильной группы:



или



Однако было показано, что упрощенные представления о разрыве связей в исходной молекуле при образовании осколочных ионов неверны. Например, найдено, что отщепление радикала ¹³CH₃ от молекулы CH₃-¹³CH₂CH₃ происходит с участием центрального атома.

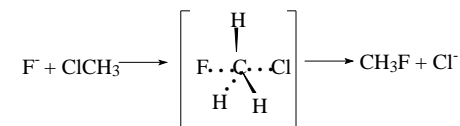
Изотопная метка использовалась для доказательства тротилиевой структуры иона C₇H₇⁺, который образуется при ионизации тандема.

Многочисленны применения этого метода при исследовании перегруппировок в ионах.

Метод ион-циклотронного резонанса позволил определить такие

основные кинетические характеристики, как порядок и молекулярность реакции, константы их скоростей; а также изучать механизм химических реакций.

Исследование классической реакции нуклеофильного замещения в газовой фазе методом ион-циклотронного резонанса, например:



показало, что скорость этого процесса очень большая и константа скорости $k_2 = 48 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Это значительно превышает константу скорости реакции, например, в водном растворе: $k_2 = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (25°C). Такая большая разница в скоростях реакции объясняется различным их механизмом. В газовой фазе образование активированного комплекса происходит без преодоления барьера активации, так как энергия его ниже, чем исходной системы. Затем происходит перегруппировка активированного комплекса с небольшой энергией активации, а после распад его на свободные частицы CH₃ и Cl.

При реакции в растворе вследствие сольватации иона, энергия активированного комплекса выше, чем энергия исходной системы (кривая 2).

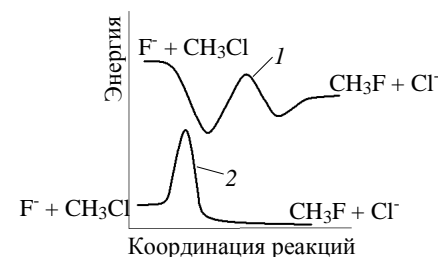


Рис. 3.19. Энергетическая диаграмма пути реакции в газовой фазе (1) и в растворе (2)

Огромная информация, полученная при изучении масс-спектров, систематизирована в справочниках. Для ее использования разработаны соответствующие алгоритмы. Так, в Институте высоких температур РАН создан банк данных по термодинамическим

свойствам веществ. Располагая термодинамическими характеристиками веществ, можно рассчитать равновесие разнообразных процессов. Результаты этих расчетов используются в различных областях науки и техники.

3.4. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

УФ-область: $\lambda = 0,1 - 0,4$ мкм;

Видимая область: $\lambda = 0,4 - 0,75$ мкм;

ИК-область: $\lambda = 0,72 - 500$ мкм;

1 нанометр (нм) = 10^{-9} м;

1 микрометр (мкм) = 10^{-6} м.

ИК-спектроскопия – один из наиболее универсальных оптических методов качественного и количественного анализа химических соединений, возникший в период с 1882 по 1900 гг. В ее основе лежит взаимодействие вещества с электромагнитными колебаниями

определенной частоты: $\nu' = \frac{c}{\lambda}$ изменяется от $3 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^{11}$ Гц, что

соответствует интервалу длин волн λ от 0,72 до 500 мкм ($1 \text{ мкм} = 1 \mu = 10^{-4} \text{ см}$; $\text{\AA} = 10^{-8} \text{ см}$) или волновым числам от 14 000 до 20 см^{-1}

(волновое число $\bar{\nu} = \frac{10^4}{\lambda}$ (см), где λ выражено в мкм). ИК-область

рассматривается, начиная с красного края видимого спектра: приблизительно с $14\,000 \text{ см}^{-1}$ (7000 \AA или $0,7 \text{ мкм}$), где глаз перестает воспринимать диспергированное излучение, т. е. «инфра» означает «ниже красного». Аналитическая (средняя) ИК-область распространяется от 3600 см^{-1} ($2,8 \text{ мкм}$) до 300 см^{-1} (33 мкм), ближняя ИК-область – от $14\,000$ до 3600 см^{-1} и «дальняя» – от 300 до 20 см^{-1} (почти не используется). Излучение с волновым числом ниже 20 см^{-1} (500 мкм) относится к радиоволновой области. В результате взаимодействия вещества с ИК-излучением получают спектры поглощения (абсорбционная ИК-спектроскопия). ИК-спектры, наряду со спектрами комбинационного рассеяния (КР-спектрами), относятся к колебательным спектрам.

3.4.1. Физические основы метода

Атомы, образующие химические соединения, находятся в непрерывном колебательном движении, которое характеризуется определенными направлениями, частотами и амплитудами смещений ядер из равновесного положения. Колебания могут быть валентные и деформационные. Валентным соответствует изменение длин связей, а деформационные происходят перпендикулярно связям с изменением валентных углов, при этом длина связей не меняется. При колебаниях сохраняется положение центра массы молекулы, что исключает ее поступательное движение; кроме того, вращение молекулы также отсутствует.

При совпадении частот колебательного вращения атомов и электромагнитных колебаний внешнего источника ИК-излучения наблюдается резонансное поглощение энергии, в результате которого молекула переходит с нижнего (основного) колебательного уровня на один из возбужденных. Согласно квантовой теории изменение энергии молекулы при поглощении (или испускании) определяется формулой, связывающей энергию с частотой излучения:

$$\Delta W_{\Pi} = E^B - E^{\text{осн}} = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu},$$

где h – постоянная Планка; ν – частота; c – скорость света в вакууме; λ – длина волны; $\bar{\nu}$ – волновое число ($\frac{1}{\lambda}$, см^{-1}).

Если подвергнуть какое-либо вещество воздействию непрерывного ИК-излучения в широком диапазоне волновых чисел, разложить прошедший через это вещество световой поток в монохроматоре по длинам волн, преобразовать электромагнитную энергию в электрическую и записать его с помощью самописца на бумагу, то получим ИК-спектр, представленный на рис. 3.20.

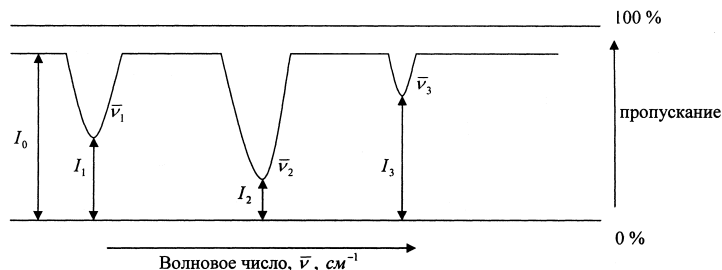


Рис. 3.20. Общий вид ИК-спектра

На фоне непрерывного спектра с интенсивностью I_0 проявляются полосы поглощения с волновыми числами $\bar{\nu}_1$, $\bar{\nu}_2$, $\bar{\nu}_3$ и т. д. Интенсивности этих полос I различны и обычно измеряются в процентах испускания $T = \frac{I_i}{I_0} 100\%$.

Нелинейная молекула, состоящая из N атомов, может иметь число колебаний, равное общему числу степеней свободы $3N$. Исключив из этого числа три степени свободы, связанные с поступательным движением молекул как целого, и три вращательные степени свободы, получим:

$n = 3N - 6$. У линейных молекул вращение вокруг оси, проходящей через ядра, не связано с изменением степени свободы и $n = 3N - 5$.

Числу нормальных колебаний n соответствует n основных частот. Однако молекула поглощает ИК-излучение с переходом в возбужденное состояние лишь при изменении величины или направления дипольного момента при колебании (первое правило отбора). Это сокращает число полос поглощения в ИК-области. С другой стороны, наряду с основной частотой колебаний в ИК-спектре имеются линии меньшей интенсивности с частотами, приблизительно равными удвоенной, утроенной и т. д. основной частоте (обертоны): $\nu_{\text{обер}} = 2\nu - \epsilon$, где $\epsilon = 2 - 10 \text{ см}^{-1}$. Обертоны соответствуют поглощению квантов при переходах на более высокие колебательные уровни.

Валентные колебания, требующие более высокой энергии, проявляются в интервале больших частот (меньших длин волн или больших волновых чисел). Колебательная частота валентного

колебания (и соответствующее $\bar{\nu}$ в ИК-спектре) увеличивается с ростом силы связи между атомами и падает с увеличением их массы (номер в периодической системе). Интенсивность полосы поглощения зависит от амплитуды дипольного момента молекулы и изменяется пропорционально квадрату ее величины.

Каждому атому или химической группе соответствует определенная характеристическая полоса поглощения в ИК-спектре. При этом частоты определенных полос поглощения, соответствующие определенным химическим связям и группам атомов, остаются практически неизменными, в каком бы состоянии они не находились. Зная характеристические полосы и имея спектр вещества, можно идентифицировать группы, входящие в состав молекул, а следовательно, и само вещество (это первая и простейшая задача ИК-спектроскопии). Однако следует учитывать ряд факторов, влияющих на частоту поглощения и затрудняющих анализ веществ: природу, размер и электроотрицательность близлежащих атомов, величину межмолекулярного взаимодействия, фазовые превращения и т. д.

Количественный анализ методом ИК-спектроскопии базируется на уравнении Ламберта – Бугера – Бера:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = \epsilon c d,$$

где D – оптическая плотность; I_0 , I – интенсивности падающего и прошедшего лучей света; c – молярная концентрация; ϵ – коэффициент экстинкции, л/(моль·см), удельный молярный коэффициент поглощения для данного волнового числа и температуры. Иногда ϵ зависит от c , поэтому экспериментально проверяют зависимость $\epsilon = f(c)$.

Кроме качественного и количественного анализов ИК-спектроскопия широко используется для изучения природы химических связей, симметрии молекул и ионов, выявления и оценки межмолекулярного взаимодействия и др.

3.4.2. Основные узлы и блок-схема двухлучевого спектрофотометра

Конструирование ИК-спектрофотометров направлено на максимальное увеличение энергии, проходящей через прибор, так как

ИК-излучению присуща низкая энергия, которая пропорциональна ν . Все приборы, независимо от конструкции, имеют общие элементы: источник, монохроматор, оптическую систему, приемник, усилитель.

Источниками излучения служат: в близкой ИК-области – вакуумные или газонаполненные лампы с вольфрамовой нитью; в средней и дальней (коротковолновой) – штифт Нернста (стержень $30 \times (1-3)$ мм из оксида циркония с примесью оксидов иттрия, тория, церия) и глобар-стержень из карбида кремния, нагреваемый электротоком до $1000-1200^\circ\text{C}$.

Монохроматор – прибор, разлагающий сложный лучистый поток на его монохроматические составляющие. Основной его элемент – призма или дифракционная решетка. Монохроматор – основа спектрофотометра, состоит из входной щели, диспергирующего элемента (призмы), выходной щели и системы фокусирующих зеркал и линз. Входная щель монохроматора вырезает тонкую полоску из светового пучка, посылаемого источником ИК-излучения. Диспергирующий элемент (вращающаяся призма) растягивает эту полоску в ленту по длинам волн, а выходная щель вырезает из этой ленты узкий (условно монохроматический) пучок, который фокусируется на приемнике. Разрешающая сила спектрофотометра характеризуется половиной разности крайних волновых чисел, наблюдаемых в излучении после выходной щели монохроматора. Эта разность называется спектральной шириной щели. Она равна разности волновых чисел двух монохроматических линий, находящихся на пределе разрешения. Наиболее распространен монохроматор Литтрова. Участок ИК-спектра, проходящий через выходную щель, определяется углом поворота зеркала Литтрова и меняется при его вращении.

Оптическая система служит для направления ИК-излучения по нужному пути, состоит из отражательных зеркал с наружным покрытием (плоских, сферических, параболических, эллипсоидных). Стремятся иметь оптическую систему с большей апертурой (меньшей длиной светового пучка относительно сечения оптических деталей).

Приемники излучения делятся на две группы: тепловые (термоэлементы – спай разнородных металлов, в котором при нагревании возникает ЭДС, изменяющаяся с температурой; болометры – сопротивления с большим температурным коэффициентом) и квантовые (или фотонные) с внутренним

фотоэффектом.

Усиление сигнала приемника осуществляется электронным усилителем переменного тока, настроенного на частоту модуляции, что позволяет избавиться от всех других частот и значительно понизить уровень шума.

Современные двухлучевые спектрофотометры автоматически регистрируют ИК-спектры поглощения твердых и жидких веществ в процентах пропускания в различном диапазоне волновых чисел. На рис. 3.1 приведена блок-схема двухлучевого спектрофотометра.

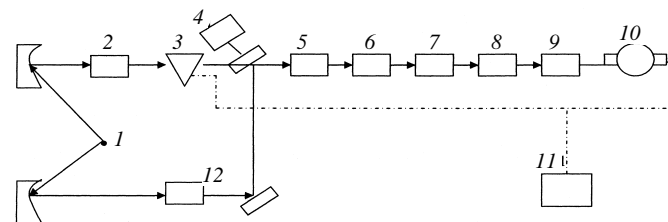


Рис. 3.21. Блок-схема двухлучевого спектрофотометра

Световой поток источника излучения 1 разделяется на 2 луча: рабочий поток, проходящий через образец 12, и поток, проходящий через кювету сравнения 2. Оба потока, проходя через модулятор 4, попеременно направляются на входную щель монохроматора 5, разлагаются призмой и собираются приемником «6», в котором при неравенстве энергий потока, возникает переменный электрический сигнал. Он преобразуется усилителем 7 и выпрямителем 8. Моторы 9 и 10 приводят в движение фотометрическую систему 3 (диафрагму или клин), экранирующую поток сравнения до тех пор, пока его интенсивность не станет равной интенсивности рабочего потока, т. е. пока не исчезнет электрический сигнал. Диафрагма «3» связана с пером самописца 11, отградуированного в процентах пропускания (или оптической плотности). Длина волны ИК-излучения, проходящего через выходную щель монохроматора 5, меняется с постоянной скоростью (с помощью вращающейся призмы или дифракционной решетки).

Самописец регистрирует кривую пропускания $T - \bar{\nu}$, где

$$T = \frac{I}{I_0} 100\% .$$

Градуировка спектрофотометров проводится по эталонным веществам: в области призмы NaF – тонкая (приблизительно 25 мкм) полистирольная пленка, инден, пары аммиака или оксида углерода; для призмы NaCl – инден, пары аммиака, оксида углерода; диапризмы KBr – хлороформ, α -Al₂O₃ (650–600 см⁻¹), β -Al₂O₃ (850–700 см⁻¹), θ -Al₂O₃ (850–700 см⁻¹).

3.4.3. Методики исследования твердых, жидких и газообразных веществ

Приготовление образцов для исследования. Так как силикатное стекло непрозрачно для ИК-излучения, окошки кювет изготавливают из монокристаллов солей (галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов). Однако они неустойчивы к действию воды и высоких температур, что осложняет эксперимент. При съемке водных растворов используют кюветы с окошками из CaF₂ ($\bar{\nu} > 1300$ см⁻¹), AgCl, Si, Ge.

При использовании обычной воды прозрачными являются лишь следующие интервалы волновых чисел (см⁻¹): 4000–3650; 2930–1750; 1580–930; а в случае тяжелой воды (D₂O): 4000–2780; 2200–1280; 1160–650.

Расстояние между окошками кювет от 0,01 до 1 мм.

Образцы твердых веществ:

а) таблетки толщиной от 0,01 до 1 мм из предварительно растертых до пудрообразного состояния исследуемого вещества и KBr. Порошки полимеров можно получить размолотом после замораживания в жидком азоте или истиранием KBr поверхности полимера. Исследуемое вещество (приблизительно 1% от количества KBr) и KBr тщательно перемешивают, добавляя первое в несколько приемов. Таблетки диаметром около 13 мм прессуются в специальной пресс-форме под давлением $5 \cdot 10^8$ – $1 \cdot 10^9$ Па – получают однофазные прозрачные диски;

б) тонкие пленки δ в несколько микрометров. Получают выдуванием из стекла, прессованием или высаживанием из раствора полимера, срезанием тонких слоев с помощью микротом. Толщина

пленок должна обеспечивать ИК-спектр с пропусканием в интервале от 80 до 10%.

Образцы жидких веществ:

а) растворы дают хорошие спектры при малых концентрациях: от 0,1 до 1 г/10 см³ в кюветах толщиной около 0,1 мм. Наиболее удобными растворителями, не разрушающими кювет и исследуемых веществ, являются хлороформ, CCl₄, тетрахлорэтилен, сероуглерод. Кроме того, растворители должны быть прозрачны в области поглощения исследуемого вещества. Влияние собственного спектра растворителя компенсируют путем включения в ход лучей сравнения компенсационной кюветы, наполненной растворителем. Используют разборные кюветы или кюветы с постоянной толщиной.

При известной концентрации раствора и толщине кюветы можно выполнить количественный анализ. Для сведения к минимуму интерференции растворители и материалы окошек кювет должны быть близки по показателю преломления. В специальных случаях растворителями могут быть H₂O или D₂O, если кюветы очень тонки (около 0,02 мм), а окошки сделаны из KRS, BaF₂, AgCl. Получают приемлемые спектры в области 830–1540 см⁻¹; с D₂O можно работать в другой спектральной области, но если образцы имеют подвижный протон, обменивающийся на дейтерий;

б) суспензии в вазелиновом масле – создают однородное распределение частиц в луче. Оно прозрачно в области 5000–3100, 2700–1500, 1300–70 см⁻¹. Недостатком вазелинового масла является сильное поглощение в области валентных и деформационных колебаний СН-связей (2800–3000 и 1350–1500 см⁻¹). Его преодолевают использованием хлорированных или фторированных масел. Пасту наносят тонким слоем на одно из окошек кюветы и накрывают сверху другим окошком.

Газообразные вещества заполняются в предварительно откакумированную кювету из стекла или металла, торцы которой снабжены тонкими окошками из галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов. ИК-спектры газов в основном состоят из нескольких острых и глубоких пиков поглощения в узком диапазоне волновых чисел.

3.4.4. Нарушенное полное внутреннее отражение (НПВО)

Метод НПВО широко применяется для получения спектров «неудобных» объектов: сильно поглощающих веществ без применения ультратонких срезов, материалов большой толщины или химических соединений, нанесенных на подложку. Кроме того, он дает возможность изучения поверхностных эффектов (различия в структуре поверхностных и глубинных слоев). Все современные спектрометры укомплектованы приставками НПВО.

Физические основы НПВО. При падении светового луча на границу раздела из оптически более плотной среды в менее плотную перпендикулярно (рис. 3.22) излучение частично поглощается, а частично отражается. Доля отраженного излучения R выражается уравнением

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2},$$

где $n_2 > n_1$; n_1 и n_2 – показатели преломления сред у границы раздела. Преломленный луч подчиняется закону

$$n_1 \sin \theta = n_2 \sin \varphi.$$

При увеличении угла θ до некоторой критической величины $\theta_{кр}$ угол φ возрастает до 90° и преломленный луч исчезает (излучение через границу раздела сред не проникает), т. е. при $\theta \geq \theta_{кр}$ происходит полное внутреннее отражение.

Критический угол вычисляется по формуле

$$\theta_{кр} = \arcsin \frac{n_2}{n_1}, \text{ или } \sin \theta_{кр} = \frac{n_2}{n_1}.$$

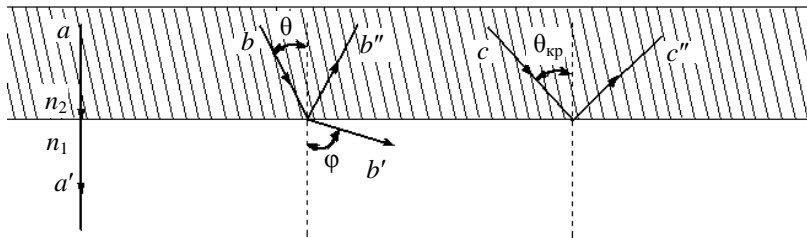


Рис. 3.22. Ход ИК-луча на границе раздела сред

При этом внутреннее отражение отлично от внешнего (например,

от зеркала с наружным покрытием), при котором при каждом отражении теряется несколько процентов энергии падающего излучения. При внутреннем отражении луч может претерпевать тысячи отражений без потери энергии, за исключением потерь на поглощение средой. Использование спектроскопии НПВО основано на том факте, что, хотя на границе раздела и происходит полное внутреннее отражение, излучение на самом деле проникает на некоторую глубину в оптически менее плотную среду (рис. 3.23).

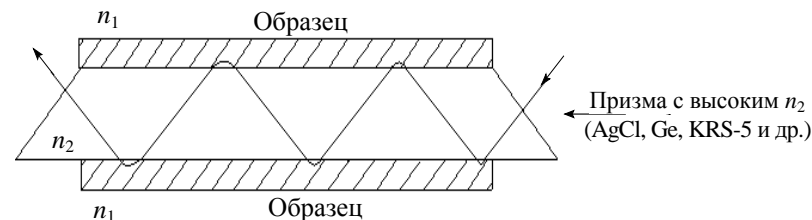


Рис. 3.23. Ход ИК-луча в приставке НПВО

Это проникающее излучение, называемое затухающей волной, может частично поглощаться тонкими слоями образца при оптическом контакте с более плотной средой (призмой) в той точке, где происходит отражение. Отраженное многократно излучение дает спектр поглощения тонкими слоями образца, который во многом похож на спектр пропускания образца.

Для получения спектра НПВО образец прижимается к рабочей поверхности элемента многократного отражения, через которую ИК-излучение с помощью оптической системы направляется в спектрофотометр. Элемент многократного отражения изготавливается из материалов с высоким показателем преломления, прочных, химически инертных, прозрачных при толщине в несколько сантиметров (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Характеристика материалов для приставок НПВО

Материал	λ , мкм	n	$\theta_{кр}$	Потери на отражение, %
AgCl	0,4–20	2,0	30	20
AgBr	0,5–30	2,2	27	26
Алмаз	$\begin{cases} 1-3,8 \\ 5,9-100 \end{cases}$	2,4	25	31
KRS-5	0,6–40	2,4	24,6	31

Si	$\begin{cases} 1,1-6,5 \\ 33-150 \end{cases}$	3,4	15,6	52
Ge	2-12	4,0	14,5	59

Чем ближе друг к другу показатели преломления призмы и образца, тем глубже внутрь образца проникает затухающая волна. Призмы НПВО могут иметь различную геометрию и рабочие углы θ (как правило, 45 и 60°). Однако, в любом случае, угол падения должен быть больше критического $\theta > \theta_{кр}$ (приблизительно на 5°). Выбор очень большого рабочего угла нецелесообразен из-за уменьшения глубины проникновения с увеличением θ .

Другим фактором, определяющим качество спектра, является число отражений N (которое увеличивается при уменьшении угла падения) и площадь контакта образца с элементом НПВО. Число отражений можно увеличить, взяв более тонкий и длинный элемент многократного отражения

$$N = \frac{l}{d} \operatorname{ctg} \theta.$$

Глубину проникновения можно рассчитать по формуле

$$d_{пр} = \frac{\lambda_{призмы}}{2\pi(\sin^2 \theta - n_{по}^2)^{1/2}},$$

$$\text{где } n_{по} = \frac{n_{образца}}{n_{призмы}}, \quad n_{по} < 1; \quad \lambda_{призмы} = \frac{\lambda}{n_{призмы}},$$

и изменить, варьируя материалом призмы НПВО ($n_{призмы}$) либо углом падения θ .

При благоприятных условиях можно проникнуть на глубину до 2λ и разрешить отдельные слои толщиной $\lambda / 10 - \lambda / 20$.

На практике спектры НПВО чаще получают с применением элемента многократного отражения из KRS-5 с углом 45°. Контрастность спектра регулируется изменением площади контакта. Воспроизводимый оптический контакт между элементом МНПВО и образцом легко достигается при исследовании каучуков, гибких пленок, бумаги, ткани и т. д. В случае плоской твердой поверхности оптический контакт улучшают, нанося на поверхность образца вазелиновое масло. В случае микроколичеств

образца, его растворяют и наносят тонким слоем на всю рабочую поверхность элемента МНПВО.

Области применения НПВО:

- 1) трудно препарируемые полимерные материалы, например эпоксидные смолы;
- 2) очень пластичные материалы: резина, пенопласт;
- 3) покрытие на подложке, не поглощающей свет;
- 4) структура поверхностных слоев полимеров, других химических соединений.

3.4.5. ИК-спектроскопия в поляризованном свете

Продольные колебания симметричны относительно линии распространения, т.е. действие их на любой воспринимающий прибор не изменяется, если сам прибор будет поворачиваться вокруг направления распространения. При поперечных же волнах действие волн на прибор различно и зависит от того, в какой плоскости, проходящей через линию распространения, происходит поперечное колебание. На рис. 3.24. показаны некоторые из возможных направлений колебаний для поперечной волны, идущей от чертежа к наблюдателю

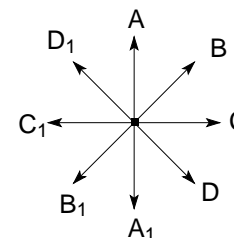


Рис. 3.24. Направления колебаний поперечной волны

Эта особенность поперечных волн носит название *поляризации*. Если направление поперечного колебания сохраняется в одной плоскости, то волну называют плоско или линейно поляризованной. Если же конец вектора, оставаясь в плоскости, перпендикулярной к направлению распространения, описывает эллипс или окружность, то это *эллиптическая* или *круговая поляризация*.

За меру степени поляризации принимают отношение

$$\Delta = \frac{I_{\perp} - I_{\parallel}}{I_{\perp} + I_{\parallel}} 100\%,$$

где I_{\perp} и I_{\parallel} – интенсивности, соответствующие компонентам E_{\perp} и E_{\parallel} . Если $I_{\perp} = I_{\parallel}$, $\Delta = 0$; $\Delta = 100\%$, если одна из компонент электрического вектора обращается в нуль.

При $\Delta = 100\%$ – полная поляризация при направлении колебаний электрического вектора, перпендикулярном к плоскости падения; $\Delta = -100\%$ – полная поляризация с колебаниями электрического вектора в плоскости падения.

Поляризационная призма Николя из исландского шпата, разрезанная по определенной схеме и склеенная канадским бальзамом, позволяет получить один пучок, поляризованный в какой-либо плоскости (E_{\perp} или E_{\parallel}) и проходящий через границу, в то время как другой пучок претерпевает полное внутреннее отражение от этой границы раздела. Поляризаторы изготавливают из AgCl, Se, Ge.

Дихроизм в веществе – свойство показывать различное поглощение света в зависимости от характера его поляризации. Появление дихроизма в веществе обусловлено различиями некоторых его физических свойств в разных направлениях пространства. Изучение дихроизма дает важные сведения о структуре вещества, особенно полимерных волокон и пленок. На образец направляют пучок света, пропущенный через поляризатор (или поляризатор помещают после образца, перед приемником спектрометра). Поворачивая образец и поляризатор друг относительно друга, можно получить ИК-спектры поглощения света в образце для любых заранее выбранных направлений. Исследуя дихроизм полимеров, определяют:

- 1) тип и степень ориентации главных осей макромолекул или кристаллов относительно направления вытяжки;
- 2) тип и степень ориентации боковых цепей макромолекул;
- 3) конформационное строение макромолекул;
- 4) пространственное расположение молекул добавок относительно оси макромолекулы;
- 5) количественную связь степени вытяжки и ориентации.

Если ориентированный полимерный образец облучить плоскополяризованным светом, то для любой полосы в ИК-спектре поглощения можно измерить интенсивности оптических плотностей I_{\parallel} и I_{\perp} для двух взаимно перпендикулярных направлений

поляризации. I_{\parallel} измеряют при положении поляризатора, когда электрический вектор падающей световой волны параллелен входящей щели спектрометра. Количественной мерой дихроизма данной полосы служит отношение интенсивностей $R = I_{\perp} / I_{\parallel}$, называемое *дихроичным отношением*. На практике R изменяется от 0,1 до 10. Если $R < 1$ – полоса параллельно поляризована и обозначается \parallel или π ; при $R > 1$ – полоса перпендикулярно поляризована и обозначается \perp или σ . Для полного описания дихроичного поведения образца достаточно трех параметров. I_{\perp} и I_{\parallel} получают, поворачивая поляризатор на 90° . Третья компонента получается при наклоне образца к световому пучку.

3.4.6. Оценка оптической плотности полос (метод базовой линии)

Количественный анализ методом ИК-спектроскопии выполняется сравнением оптической плотности неизвестного вещества при данном значении ν , см^{-1} (чаще в максимуме наиболее интенсивной полосы поглощения), с оптической плотностью того же вещества известной стандартной концентрации при условии идентичной записи спектров:

$D = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right)$ (оптическая плотность пропорциональна логарифму пропускания с обратным знаком):

$$T = \frac{I}{I_0} 100\%.$$

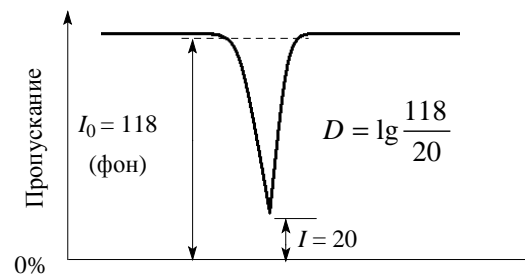


Рис. 3.25. Определение оптической плотности ИК-полосы

В дуолучевых спектрофотометрах фон (I_0) устанавливают не на 100%, а на 90–95% пропускания.

В эксперименте часто наблюдается неселективное поглощение ИК-света, обусловленное рассеянием света на неровностях поверхности образца и неполной прозрачностью образца. Неселективное поглощение затрудняет определение I_0 (фона) в максимуме полосы. Поэтому при обработке спектров используют метод базовой линии (линия A_1B_1 на рис. 3.26), отсекающей неселективное поглощение.

Базовой линией называют касательную к минимумам измеряемой полосы поглощения. Линия A_1B_1 проводится исходя из принципа сохранения симметричной полосы. При переходе к другому спектру базовая линия данной полосы проводится аналогичным образом.

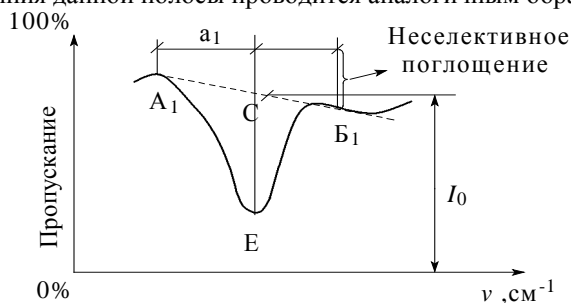


Рис. 3.26. Учет неселективного поглощения методом базовой линии для двух соседних ИК-полос.

Оптическая плотность полосы D зависит от толщины объекта. Чтобы исключить это влияние, часто используют метод «внутреннего эталона»: выбирают полосу в ИК-спектре, оптическая плотность которой однозначно зависит от толщины образца. Относя D искомой полосы к D «внутреннего эталона», исключают влияние толщины образца на D аналитической полосы.

Обычно в методе базовой линии труднее всего определять точки краев. Базовую линию нужно проводить как можно ближе к воображаемому следу пера, если бы полоса отсутствовала. Иногда это приближение весьма неоднозначно (рис. 3.27).

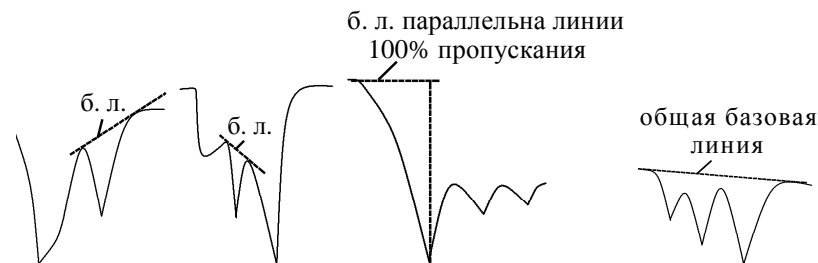


Рис. 3.27. Примеры определения базовой линии в сложных ИК-спектрах

В ИК-спектрах химических соединений в твердой фазе полосы поглощения часто широкие, перекрываются друг с другом, и слабая полоса появляется в виде плеча более интенсивной соседней полосы (рис. 3.28).

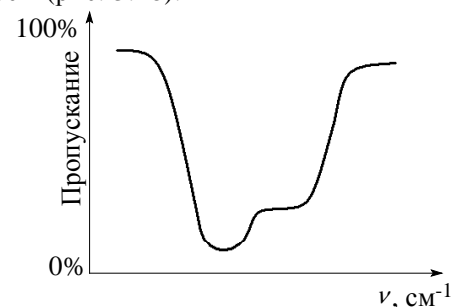


Рис. 3.28. Перекрывание соседних полос в ИК-спектрах твердых веществ

Существует много методов разделения неразрешенных полос с помощью ЭВМ. Однако для этого прибор должен иметь хорошее разрешение, позволяющее получить точный профиль сложной полосы. Разделение полос можно провести графически, предполагая, что все полосы имеют симметричные контуры. При этом сложение ординат разделенных полос должно дать наблюдаемый неразрешенный спектр в координатах $D - \nu, \text{ см}^{-1}$. Полосу поглощения делят на сильные, средние и слабые в зависимости от их высоты в максимуме поглощения. Полуширину полосы измеряют на уровне половины

ее высоты.

3.4.7. Характеристические полосы поглощения атомных группировок неорганических, органических и высокомолекулярных веществ

Присутствие молекул воды в образце обнаруживают по двум полосам поглощения: в области $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ (валентное колебание ОН-группы); и при $1650\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания ОН-группы); если вода находится в клатратной форме, то к этим двум полосам поглощения прибавляется еще одна: при $600\text{--}300\text{ см}^{-1}$; если молекула H_2O находится в координационной сфере иона металла, то могут появиться полосы в области $900\text{--}400\text{ см}^{-1}$, соответствующие заторможенному вращению молекул H_2O . Образование водородной связи снижает частоту колебания гидроксила с 3600 см^{-1} и расширяет полосу поглощения.

Таблица 3.5

Характеристические частоты колебаний некоторых анионов неорганических соединений

CO_3^{2-}	ν_3 1450–1350 см^{-1}	ν_1 1150–1050 см^{-1}	ν_2 900–800 см^{-1}	ν_1 780–700 см^{-1}
SO_4^{2-}	ν_3 1400–1200	ν_1 980	ν_4 750–650	ν_2 480
PO_4^{3-}	ν_3 1200–1000	ν_1 980	ν_4 650–500	ν_2 350
PO_4^{3-}	δ_s 410–490	δ_{as} 510–670	ν_s 930–990	ν_{as} 975–1140
SO_3^{2-}	ν_1 1250–950	ν_3 900–850	ν_2 700–600	ν_4 550–400
MnO_4^{2-}	ν_1 900	ν_3 870–750	ν_4 350–300	ν_2 200
CrO_4^{2-}	ν_3 900–700	ν_4 450–400	ν_2 370	

Определение координационного состояния ионов в стеклах и металлах проводят с помощью характеристических валентных колебаний координационных групп RO_n (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Характерные частоты валентных колебаний координационных соединений

Центральный атом	RO_4	RO_6
Si^{+4}	850–1100 см^{-1}	–
Al^{+3}	850–700	500–300
Ti^{+4}	800–650	500–400
Fe^{+3}	650–550	400–300
Zn^{+2}	650–400	300
Cr^{+3}	–	450–300
Mg^{+2}	700–550	450–300
B^{+3}	1250–1000	1470–1400 (BO_3)

ИК-спектроскопия непригодна для определения координационных чисел элементов с близкими частотами поглощения при одновременном их присутствии в веществе (например, Ti^{+4} и Al^{+3}). Поэтому проводят систему спектров целой серии стекол при постепенном изменении их состава, так как спектральные области поглощения зависят от наличия посторонних атомов и степени связанности координационных групп.

Таблица 3.7

Характеристические частоты колебаний функциональных групп органических соединений и полимеров

1. Карбоновые кислоты: $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	$\nu_{\text{OH}} = 3500\text{--}3580\text{ Сл}$ $\nu_{\text{C=O}} = 1740\text{--}1800\text{ С}$ $\delta_{\text{OH}} = 1280\text{--}1380\text{ Ср}$ $\nu_{\text{C-O}} = 1075\text{--}1990\text{ С}$
2. Галогениды: $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{X}$	$\nu_{\text{C=O}} = 1795\text{--}1810\text{ С}$
3. Соли кислот: $\left[\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{O}^- \right] \text{M}^+$	$\nu_{\text{C=O}}^{\text{as}} = 1540\text{--}1650\text{ С}$ $\nu_{\text{C=O}}^{\text{s}} = 1360\text{--}1450\text{ Ср}$
4. Спирты: а) одноатомные фенолы:	$\nu_{\text{OH}} = 3593\text{--}3617$ (разбавленный раствор) $\nu_{\text{OH}} = 3200\text{--}3250$ (связанная форма) $\delta_{\text{OH}} = 1330\text{--}1390$ (твердое состояние)
первичные: RCH_2OH	$\nu_{\text{OH}} = \sim 3640$ (разбавленный раствор в CCl_4) $\nu_{\text{OH}} = 3200\text{--}3400$ (связанная водородными связями)
вторичные: $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}'$	$\nu_{\text{OH}} = 3630$ (раствор в CCl_4) $\nu_{\text{OH}} = 3200\text{--}3500$ $\nu_{\text{C-O}} = 1075\text{--}1150$
третичные: $\text{R}_1-\text{C}(\text{OH})(\text{R}_2)-\text{R}_3$	$\nu_{\text{OH}} = \sim 3620$ (раствор в CCl_4) $\nu_{\text{C-O}} = 1200\text{--}3520 \rightarrow$ широкая 1100–1210

5. Амиды: $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\nu_{\text{C=O}} = \sim 1665 \text{ см}^{-1} \text{ C}$ $\delta_{\text{NH}_2} = \sim 1630 \text{ см}^{-1} \text{ Cp}$ $\nu_{\text{CN}} = \sim 1400 \text{ см}^{-1} \text{ C}$
6. Карбонаты: $\begin{array}{c} \text{OAr}-\text{C}-\text{ArO} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\nu_{\text{C=O}} = \sim 1800 \text{ см}^{-1} \text{ C}$ $\nu_{\text{O-C-O}} = 1205\text{--}1220 \text{ C}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ArO}-\text{C}-\text{OR} \end{array}$ алифатическая группа	$\nu_{\text{C=O}} = \sim 1720 \text{ см}^{-1} \text{ C}$ $\nu_{\text{O-C-O}} = 1210\text{--}1250 \text{ C}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RO}-\text{C}-\text{OR} \end{array}$	$\nu_{\text{C=O}} = \sim 1740 \text{ см}^{-1} \text{ C}$ $\nu_{\text{O-C-O}} = 1240\text{--}1280 \text{ C}$
7. Сложные эфиры: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOR}' \end{array}$	$2\nu_{\text{C=O}} = 3450 \text{ см}^{-1} \text{ Сл}$ $\nu_{\text{C=O}} = 1735\text{--}1750 \text{ см}^{-1} \text{ C}$
8. Простые эфиры: ROR'	$\nu^{\text{S}}_{\text{CH}_2} = 2835\text{--}2878 \text{ см}^{-1}$ переменная интенсивность ν_{COC} (алифатический простой эфир) 1085–1140 C ν_{COC} (ароматический простой эфир) 1010–1050 Cp
9. Дифтор: CF_2	$\nu_{\text{CF}} = 1120\text{--}1280 \text{ см}^{-1} \text{ C}$

Окончание табл. 3.7

10. Трифтор: CF_3	$\nu_{\text{CF}} = 1120\text{--}1350 \text{ см}^{-1} \text{ C}$ $680\text{--}780 \text{ см}^{-1} \text{ Cp}$
11. Имиды: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	$\nu_{\text{NH}} = \sim 3280 \text{ см}^{-1} \text{ C}$ $\nu_{\text{C=O}} = 1733\text{--}1737 \text{ см}^{-1} \text{ C}$
12. Производные мочевины: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RN}-\text{C}-\text{NR} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\nu_{\text{NH}} = \sim 3300 \text{ см}^{-1} \text{ C}$ $\nu_{\text{C=O}} = 1635\text{--}1660 \text{ см}^{-1}$ $1575\text{--}1613 \text{ см}^{-1}$
13. Метиленовые группы: $\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}'$	$\nu^{\text{a}}_{\text{CH}_2} = 2916\text{--}2936 \text{ см}^{-1} \text{ C}$ $\nu^{\text{S}}_{\text{CH}_2} = 2843\text{--}2863 \text{ см}^{-1} \text{ Cp}$ $\delta^{\text{S}}_{\text{CH}_2} = 1450\text{--}1475 \text{ см}^{-1} \text{ Cp}$

3.5. РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Рентгеновские методы исследования делятся на рентгенофазовый (РФА), рентгеноспектральный (РСА) анализы и дефектоскопию. В данном разделе рассматривается только РФА. Возможности этого метода велики:

– качественное и количественное определение фазового состава вещества (идентификация соединения, установление состава смеси);

– установление атомной структуры кристаллов, их размеров, ориентации;

– изучение превращений в материалах под воздействием T , P , влажности;

– измерение внутренних напряжений в кристаллах, их модулей упругости и коэффициентов термического расширения;

– исследование строения аморфных и частично-кристаллических материалов (областей с неоднородным строением, размером 50–400 Å) методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Метод РФА отличают универсальность, быстрота и точность.

3.5.1. Физические основы метода

Рентгеновские лучи – поперечные электромагнитные колебания с длиной волны 2,29–0,71 Å, определяемой материалом анода рентгеновской трубки: Cr $k_{\alpha 1}$ – 2,29 Å, Fe $k_{\alpha 1}$ – 1,93 Å, Ni $k_{\alpha 1}$ – 1,66 Å, Cu $k_{\alpha 1}$ – 1,54 Å, Mo $k_{\alpha 1}$ – 0,71 Å.

Поскольку расстояния между атомами и молекулами в кристаллах этого же порядка, кристаллы служат дифракционной решеткой для рентгеновских лучей.

В рентгеновской трубке поток электронов, испускаемых катодом (W-спиралью), ускоряется разностью потенциалов 40–50 кВ и ударяется об анод. При этом происходят два основных процесса: торможение (образование сплошного «белого» спектра, нежелательного при РФА, усиливающего фон на рентгенограммах и устраняемого специальными схемами с амплитудными анализаторами) и ионизация атомов металла анода. При ионизации выбивается один электрон из внутренних слоев атома: если освобождается вакансия в самой близкой к ядру атома оболочке, то это возбуждение K -серии, если во второй оболочке – L -серии, если в третьей – M -серии. При занятии вакантных мест более отдаленными электронами возникают характеристические рентгеновские излучения K -, L -, M -серии соответственно. Переход электронов с L -орбиты на K -орбиту вызывает появление рентгеновских лучей k_{α} -серии, а с M -оболочки на K -оболочку – лучей k_{β} -серии. Практически за одну секунду в возбужденное состояние переходит множество атомов – около $3 \cdot 10^{14}$ (анод Cu, $U = 30 \text{ кВ}$, выбивается электрон K -оболочки). Для резкого усиления относительных интенсивностей k_{α} -линий

(поглощения k_α -излучения) применяют селективные фильтры из вещества с порядковым номером в периодической системе, на единицу меньшим, чем порядковый номер вещества анода рентгеновской трубки (например: анод Cu, фильтр Ni). Для большей монохроматизации рентгеновского излучения применяют камеры-монохроматоры с изогнутыми кристаллами и фокусировкой по Иогансону.

Рентгеновские лучи, проходя через исследуемое вещество, или рассеиваются электронами (РФА), или выбивают электроны (фотоэффект; – вторичное рентгеновское излучение, РСА). Рентгеновские лучи не преломляются при переходе воздух – твердое тело, проникают внутрь любого тела и поэтому не могут отражаться зеркально. Они испытывают только диффузное рассеяние. Рентгеновские лучи, проходя сквозь вещество, воздействуют на электроны его атомов, сообщая им лишь колебательные движения с частотой, равной частоте колебаний электромагнитных волн первичных рентгеновских лучей. Колеблющиеся электроны, в свою очередь, испускают в пространство электромагнитные волны, частота которых совпадает с частотой их колебаний, а следовательно, с частотой рентгеновских лучей, вызывающих эти колебания. В результате происходит сферическое рассеяние первичных рентгеновских лучей на атомах исследуемого вещества. Лучи, рассеянные электронами различных атомов кристалла, интерферируют между собой (взаимно усиливаются или гашатся), подчиняясь закономерностям, связанным с пространственным строением кристаллов. Так как межплоскостные расстояния в кристалле – величины, близкие к длине волны k_α рентгеновского луча, кристалл является для них своеобразной трехмерной дифракционной решеткой. Русский кристалло-физик Г. В. Вульф и независимо от него английский физик отец и сын Брегги показали, что сложное явление интерференции рассеянных кристаллом рентгеновских лучей приводит к таким же результатам, какие должно было бы дать зеркальное отражение от атомных плоскостей кристалла. Это «отражение» возможно лишь при соблюдении особого условия, описываемого формулой Вульфа–Бреггов: $2d\sin\Theta = n\lambda$, где d – расстояние между парой соседних параллельных атомных плоскостей кристалла; Θ – угол скольжения первичного рентгеновского пучка по отношению к отражающей

плоскости; n – порядок отражения (целое число); λ – длина волны. Представим кристалл как комплекс параллельных плоскостей, на которых расположены атомы. Вследствие периодического строения расстояния между параллельными плоскостями будут одинаковы. Отраженные лучи будут усиливаться, если разность хода для лучей, отраженных от соседних плоскостей, окажется равной целому числу длин волн (рис. 3.29).

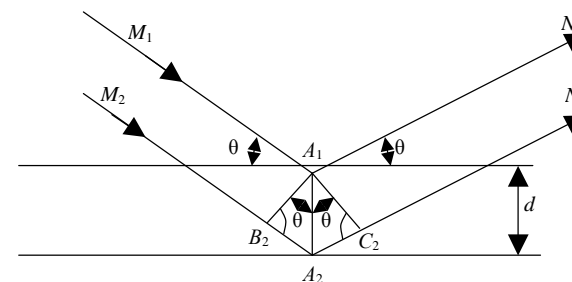


Рис. 3.29. Схема зеркального отражения рентгеновских лучей от атомных плоскостей

Из рисунка видно, что это отвечает условию $2d\sin\Theta = n\lambda$, так как разность хода лучей $M_1A_1N_1$ и $M_2A_2N_2$ равна $B_2A_2C_2$, т. е. $2d\sin\Theta$, где $n = 1, 2, 3, \dots$. Лучи, «отраженные» в других направлениях и под другими углами, не удовлетворяющие уравнению Вульфа–Бреггов, взаимно поглощаются.

3.5.2. Аппаратура для РФА

Любая рентгеновская установка состоит из трех основных частей: высоковольтного источника питания рентгеновской трубки; дифрактометрической стойки, состоящей из плиты гониометра, рентгеновской трубки и блока детекторов; блока автоматического управления. На нить из W подается регулируемый ток 0–30 мА, от трансформатора накала выпрямленный на кремниевых стержнях. У заполненной под вакуумом 10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст. рентгеновской трубки катод в виде спирали выведен через цоколь и соединен с одним из полюсов вторичной обмотки высоковольтного трансформатора. Катод разогревается до $T \geq 2000^\circ\text{C}$. Анод выполнен в виде полый трубки из тугоплавкого теплопроводного металла (например, Cu) и во избежание

расплавления зеркала анода охлаждается проточной водой или маслом. При уменьшении напора воды высокое напряжение, подаваемое на катод и анод, автоматически отключается. В анодной части корпуса трубки имеются окна из тонких листов бериллия для выхода рентгеновских лучей. Пучок электронов от катода движется к аноду под действием $U = 40\text{--}50$ кВ. Для предотвращения накопления электронов на стеклянных стенках трубки катод опущен в металлический стакан, связанный с заземленной анодной частью корпуса. Трубка снабжена свинцовым экраном для защиты работающего от действия неиспользуемого рентгеновского излучения.

Регистрация рентгеновского излучения, рассеянного объектами исследования, может осуществляться либо фотографическим методом в рентгеновских камерах РКД-57, РКУ-86, РКУ-114 и т. д., либо с помощью пропорциональных сцинтилляционных счетчиков рентгеновских квантов, установленных в аппаратах серии ДРОН. Эти счетчики резко снижают фон «белого» излучения. У ДРОНов применена схема фокусировки рентгеновского излучения по Брентано (рис. 3.30).

При падении расходящегося пучка на плоскую отражающую поверхность лучи фокусируются в точке, если расстояние фокуса трубки до образца равно расстоянию от образца до этой точки и углы падающего и «дифрагированного» луча к поверхности образца равны.

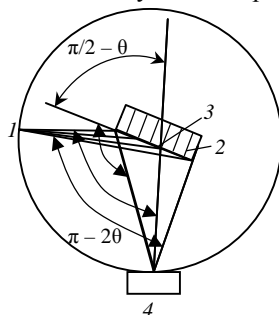


Рис. 3.30. Схема фокусировки рентгеновских лучей по Брентано:
1 – источник рентгеновского излучения; 2 – поверхность плоского образца;
3 – ось вращения образца; 4 – узкая щель

Если одновременно вращать счетчик и образец вокруг общей оси так, чтобы угловая скорость счетчика была в два раза больше, то

условия фокусировки будут соблюдены во время всей съемки. При съемке плоскость образца должна точно проходить через ось вращения и делить пополам пучок при нулевом угле. Щель счетчика должна при $2\Theta = 0$ проходить через ту же плоскость. Зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла отражения 2Θ записывается на диаграммную ленту или выводится в виде таблицы. Угол поворота 2Θ отсчитывается как координата максимума пика. Так как кристаллы содержат несколько плоскостей со строго определенными расстояниями между ними, то на дифрактограмме отмечается ряд пиков определенной интенсивности, соответствующей количеству атомов в данной плоскости, характерных для данного вещества. На диаграммной ленте через 1° ставятся реперные точки. Гониометр предназначен для точного измерения углов поворота образца и счетчика по отдельности или вместе с постоянным соотношением угловых скоростей.

3.5.3. Подготовка образцов, съемка дифрактограмм, расшифровка

Приготовление образца:

1. Для определения кристаллической фазы ситалла применяют образец в виде порошка. Кусок ситалла тщательно растирают в агатовой ступке. Порошком заполняют углубление в пластинке из оргстекла размером $10 \times 10 \times 1$ мм, уплотняют на ручном прессе и образец устанавливают для съемки дифракционной картины на УРС – 50 У.

2. При оценке степени кристалличности полимерных ориентированных пленок и волокон необходимо сделать их неориентированными, не изменив степени кристалличности: мелко измельчить и приготовить холоднопрессованную таблетку из крошки образца или сложить такую крошку в несколько повернутых по отношению друг к другу слоев.

3. Уменьшить влияние текстуры (преимущественной ориентации кристаллов) можно добавлением в исследуемый образец аморфного наполнителя, препятствующего преимущественной ориентации. Образец готовится в виде плоского шлифа; суспензии с клеем, нанесенные на плоскую поверхность. Во всех случаях образец имеет

плоскую поверхность (для соблюдения фокусировки по Брентано).

4. Образцы, чувствительные к воздействию воздуха или паров воды, могут быть изолированы от внешней среды или тонкой пленкой, или помещением в тонкий капилляр из стекла «пирекс» или из гетанового стекла (с наименьшим поглощением рентгеновских лучей), с последующей его запайкой.

Съемка дифрактограмм. Наиболее подходящим для съемки является k_α -излучение, отфильтрованное от k_β -излучения никелевым фильтром. Никелевый фильтр – это фольга толщиной 0,02 мм. Образец вращается вокруг своей оси автоматически со скоростью 1°/мин. Счетчик квантов вращается в два раза быстрее. Запись показаний счетчика производится электронным самопишущим потенциометром типа ЭПП-0,9, который одновременно отмечает углы 2Θ на диаграммной ленте. Обычно образец поворачивается от 8 до 80°, что вполне достаточно для большинства материалов. В результате облучения при вращении образца всегда найдется достаточное количество кристалликов, для которых при одновременном значении 2Θ кажется выполненным условие Вульфа–Бреггов и на диаграмме появляется дифракционный максимум, или «пик».

Расшифровка. По дифрактограмме устанавливают значения угла 2Θ , соответствующие дифракционным максимумам на диаграмме, и определяют относительную величину интенсивности рассеяния (обычно по 10-балльной системе). Зная угол 2Θ , по таблицам межплоскостных расстояний d/n для соответствующего антикатада (Fe, Cu или Mo) находят величину межплоскостного расстояния, соответствующую этому углу отражения. Затем, используя химический состав вещества и фотокопии картотек-определителей (например, картотеку американского общества испытаний минералов X Ray Powder Diffraction File, ASTM, Philadelphia, 1973). При этом стоит пользоваться правилами:

1) каждое кристаллическое вещество имеет специфическую, характерную только для него, рентгенограмму и идентифицируется соответствующим набором значений межплоскостных расстояний и интенсивностей соответствующих линий;

2) рентгенограмма смеси кристаллических фаз (т. е. каждая фаза в смеси ведет себя независимо от других) представляет собой сумму дифрактограмм от каждой фазы;

3) идентификация кристаллической фазы считается надежной, если на рентгенограмме наблюдается не менее 3–5 наиболее интенсивных линий данного соединения;

4) каждая кристаллическая фаза определяется при определенном минимальном содержании ее в смеси.

Геометрия решетки определяет собой набор межплоскостных расстояний (а следовательно, углов 2Θ при дифракции на заданном излучении). Вид и распределение атомов в плоскостях – интенсивность рассеянных лучей.

Вполне возможен случай, когда два вещества имеют геометрически одинаковую решетку. Однако не существует двух разных веществ, которые содержали бы в геометрически равных ячейках одинаково размещенные и идентичные атомы.

Результаты эксперимента заносят в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Форма регистрации данных РФА

Набор линии	Угол Θ	d , нм	I , отн. %	Идентифицируемая кристаллическая фаза
-------------	---------------	----------	--------------	---------------------------------------

3.6. ДЕРИВАТОГРАФИЯ

3.6.1. Дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГА) анализы, физические основы методов и типичные области их применения

Дериватография совмещает в себе два термических метода анализа: дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГА). В методе ДТА измеряется разность температур ΔT исследуемого образца химического соединения и инертного эталона (предварительно прокаленная до 1200°C Al_2O_3 в широком интервале температур: 20–1000°C (иногда до 1400°C). Термопары, находящиеся в веществе и инертном эталоне, включены по «дифференциальной схеме», т. е. навстречу друг другу. Температура в печи фиксируется третьей термопарой, а задается с линейной скоростью подъема с помощью программатора ($V_n = 0,5–20^\circ/\text{мин}$). В зависимости от того, является ли превращение эндотермическим или экзотермическим, температура испытуемого вещества становится ниже или выше температуры инертного эталона. Разность потенциалов между полюсами термопары в веществе

перестает быть постоянной и начинает быстро увеличиваться; она уже не может компенсироваться равномерно увеличивающимся напряжением термопары в эталоне, и гальванометр дает показания соответствующие по направлению (\pm) и по величине разностям температур ΔT при каждой температуре испытания (рис. 3.29).

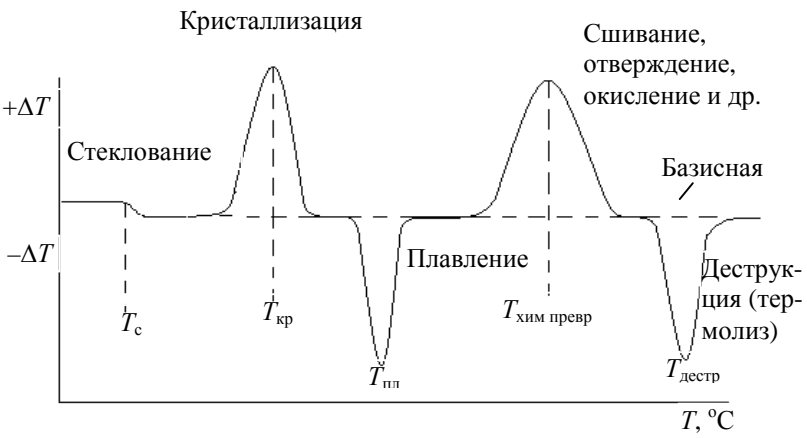


Рис. 3.31. Проявление физических и химических процессов на кривой ДТА

Часть кривой ДТА и дополнительные участки, отмеченные на рис. 3.31 пунктиром, составляют базисную линию, которую можно получить, если в оба тигля поместить эталон, что соответствует отсутствию термических превращений в испытуемом веществе. Эндотермический максимум откладывается вниз, а экзотермический – вверх от базисной линии. Кривые ДТА регистрируются автоматически.

Таблица 3.9

Физико-химическая природа пиков кривых ДТА и ТГА	
Процесс	Изменение энтальпии
<i>Физический</i>	
Кристаллизация	+
Плавление	–
Испарение	–

Возгонка	–
Адсорбция	+
Десорбция	–
Абсорбция	+
Переход в точку Кюри	–
Стеклование	Изменение хода базовой линии, пиков нет
Жидкокристаллический переход	+
Немонотонное изменение теплоемкости	Изменение хода базовой линии, пиков нет
<i>Химический</i>	
Хемосорбция	+
Десольватация	–
Дегидратация	–
Разложение	–
Окислительная деструкция	+
Окисление в газовой атмосфере	+
Восстановление в газовой атмосфере	–
Реакции окисления–восстановления	±
Реакции в твердой фазе	±
Горение	+
Деструкция (термолиз)	–
Полимеризация	+
Предварительное отверждение смол	+
Каталитические реакции	+

Термогравиметрия (ТГ) – метод оценки изменения массы вещества в зависимости от его температуры вследствие протекания химических процессов (деструкция, окисление и др.).

Разновидностями ТГ являются:

а) изотермическая, когда массу образца измеряют во времени при заданной постоянной температуре;

б) динамическая, когда массу образца измеряют при непрерывном нагревании с определенной постоянной скоростью, чаще всего 5–10°С/мин. Обычно при дериватографических исследованиях реализуют динамическую ТГ. Исследуемое вещество находится в тигле, опирающемся через термопару на коромысло высокоточных весов. Тигель равномерно нагревается в электрической печи, изменение массы регистрируется автоматически. Кривая ТГ строится в зависимости от времени, но это то же самое, что от температуры, если $V_{нагр} = const$. В зависимости от типа весов изменение массы фиксируется с точностью от 0,5 до 0,1%. Поэтому на основании ТГА можно

производить точные стехиометрические или процентные расчеты. Например, при нагревании кристаллогидрата щавелевокислого кальция до 1000°С можно точно определить, при каких температурах произошли превращения, показанные на схеме реакции, и с какими изменениями массы они связаны:

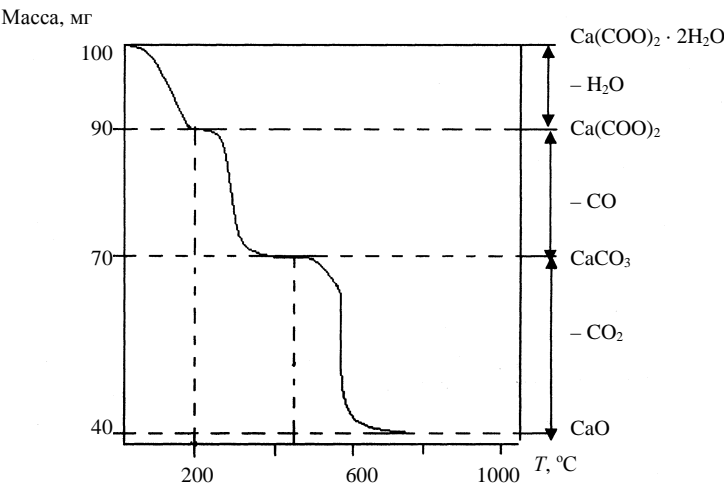


Рис. 3.32. Кривая ТГА для кристаллогидрата щавелевокислого кальция

Таблица 3.10

Некоторые примеры использования методов ДТА и ТГА в промышленности
Ca (COO) 2

Назначение	Керамика	Керметы	Химикалии	Эластомеры	Взрывчатые вещества	Химия в криминалистике	Топлива	Стекло	Чернила	Металлы	Минералы	Краски	Фармацевтические препараты	Соединения фосфора	Пластмассы	Ракетные топлива	Мыла	Почвы	Текстильные материалы
Идентификация	+		+	+	+	+	+		+	+	+		+	+	+	+	+	+	+
Состав (количественный)	+	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Диаграммы состояния	+	+	+					+		+	+			+	+	+	+		
Остаточный растворитель			+	+	+	+			+			+	+	+	+	+	+		+
Гидратация – дегидратация	+		+			+					+		+	+				+	+
Термостабильность			+	+	+		+		+	+	+	+	+	+	+	+	+		+
Стойкость к окислению			+	+	+		+		+	+		+	+	+	+	+	+		+
Полимеризация				+			+		+			+			+				
Отверждение				+	+	+						+			+	+			
Чистота			+			+							+				+		
Реакционная способность		+	+					+		+	+	+	+	+	+	+	+		
Каталитическая активность	+	+	+				+	+		+	+								
Стеклование				+	+											+	+		+
Радиационная деструкция	+	+				+	+	+		+	+	+		+	+	+			+
Термохимические константы	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

3.6.2. Устройство дериватографа

В 1955 г. сконструирован дериватограф системы Ф. Паулик, Й. Паулик и Л. Эрдей. В дериватографе внутри одной пробы одновременно измеряются: изменение массы – ТГА, изменение энтальпии (или ΔT) – ДТА, скорость изменения массы – дифференциальная термогравиметрия (ДТГ) и температура T. Удачное совмещение ДТА,

ТГА, ДТГ позволяет следить за превращениями фаз в веществе, за химическими превращениями, протекающими с изменением энтальпии; производить стехиометрические расчеты и вычисления процентного содержания веществ в реакциях термоллиза; вычислять энергии активации процессов. Кривая ДТГ рис. 3.33 облегчает интерпретацию кривой ТГ, так как там, где на кривой ТГ наблюдается переход от одной стадии разложения к другой в виде нечетко выраженного перегиба, на кривой ДТГ он выявляется четко в виде перехода от одного максимума к другому.

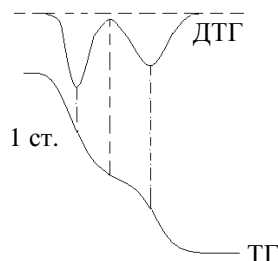


Рис. 3.33. Сопоставление кривых ДТГ и ТГ

Инструментальное дифференцирование (определение первой производной) кривой ТГ в дериватографе основано на принципе индукции. На одной из чашек весов закреплена катушка с большим числом витков, которая находится в однородном поле двух подковообразных магнитов и подключена к клеммам гальванометра высокой чувствительности. Если весы сдвигаются из состояния равновесия, вместе с ними движется и катушка. Силовые линии магнита пересекают витки катушки, и в ней индуцируется электрический ток, напряжение которого пропорционально скорости перемещения катушки в магнитном поле. Изменение силы индукционного тока точно фиксируется отклонением гальванометра – прописывается кривая ДТГ, отражающая скорость движения весов, а следовательно и скорость падения массы вещества. Одновременная запись кривых ТГ и ДТГ облегчает интерпретацию кривой ТГ, особенно в случаях накладывающихся друг на друга непрерывных процессов. Кривые ДТГ и ДТА во многом сходны вследствие математического сродства обеих зависимостей, но базируются на различных физико-химических процессах.

Кривые записываются на фотобумаге в фоторегистрационном барабане или на диаграммной ленте двухкоординатного самописца. Световой сигнал освещенной оптической щели, укрепленной на коромысле весов, записывает отклонение щели в увеличенном масштабе в качестве ТГ-кривой. Кривая ДТГ записывается с помощью светового сигнала гальванометра, подключенного к зажимам катушки, подвешенной к коромыслу весов и перемещающейся в однородном магнитном поле. Термопары, расположенные «внутри образца» и «внутри эталона», включены через гальванометр навстречу друг другу. Световой сигнал от этого гальванометра записывает кривую ДТА. Тигель устроен так, чтобы спай термопары, вдетой в двойное отверстие фарфорового стержня держателя тигля, мог расположиться во впадине тигля, находящейся «внутри образца». Эта удачная конструкция тигля обладает рядом преимуществ, например температура измеряется не в печи, а как бы в самом веществе через стенки теплопроводного тигля у его впадины, расположенной в середине пробы и имеющей большую поверхность соприкосновения с веществом, т. е. измеряется средняя температура внутреннего слоя пробы.

Гальванометр, подключенный к третьей термопаре, фиксирующей температуру в печи, с помощью светового сигнала записывает температурную кривую T . Однако эту линию можно оценить тогда, когда имеется соответствующая калибровочная сетка на дериватограмме. Поэтому до начала испытаний, перед щелью фотобарабана устанавливается шаблон, на котором через определенные расстояния сделаны вертикальные щели. Шаблон освещается лампочкой, а барабан вращается. На фотобумаге наносится калибровочная сетка.

При испытаниях скорость фотобарабана регулируется ступенчато: 50, 100, 200 и 400 мин/полный оборот; а скорость подъема температуры в печи ступенчато с помощью программатора от 0,5 до 20°C/мин.

Шкала весов ступенчато устанавливается: 0–20, 0–50, 0–100, 0–200, 0–500 мг.

Эндотермические процессы характеризуются пиковыми значениями температуры, а экзотермические превращения – температурой начала реакции.

3.6.3. Влияние условий эксперимента на протекание физических и химических превращений. Протекание превращений

и реакций в веществах зависит от условий испытаний и определяется в основном тремя факторами: теплопроводностью, теплоемкостью и равновесием химических реакций. Влияние остальных факторов либо незначительно, либо сводится к указанным. Например, для распространенных реакций термоллиза полимеров и неорганических веществ:

$тв \rightarrow тв + газ$ наибольшее влияние оказывают следующие факторы:

1. Атмосфера печи должна контролироваться, так как влияет на температуру разложения вещества. Испытания могут проводиться в атмосфере различных газов: воздух, ток воздуха для непрерывного удаления газообразных продуктов реакции, аргон, водород, кислород и др. Например, равновесие реакции $CaCO_3 \leftarrow CaO + CO_2$ при данной температуре однозначно определяется давлением CO_2 :

$T, ^\circ C$	500	700	800	900
$P, \text{ мм рт. ст.}$	0,2	2,5	180	760

Следовательно, при подаче воздуха в печи дериватографа $CaCO_3$ разлагается при $900^\circ C$, а при пропускании CO_2 – только при $930^\circ C$. Поэтому при затруднении отнесения какого-либо максимума кривых ДТА и ДТГ к разложению карбоната, опыт повторяют в атмосфере CO_2 . Если максимум смещается в сторону более высоких температур, можно с уверенностью утверждать, что он связан с термоллизом какого-то карбоната.

Для перехода от термоокислительной к термической деструкции полимеров, испытания проводят в атмосфере аргона.

2. Газовая атмосфера, образующаяся внутри пробы, имеет важное значение. Опытные условия, затрудняющие удаление газообразного продукта (более закрытая форма тигля; более уплотненная проба; большая навеска, увеличивающая количество выделяющегося газа; большая скорость нагревания, увеличивающая скорость выделения газа), способствуют большему парциальному давлению газа внутри пробы и большей температуре разложения.

3. Форма и размеры тигля при сравнительных испытаниях должны быть зафиксированы (различия в температуре разложения могут достигать $100^\circ C$).

4. Уплотненность пробы по возможности должна быть тождественной.

5. Количество пробы определяет наполняемость тигля, давление газа в пробе, диффузию воздуха в пробу и $T_{\text{разл}}$. Если большая проба загружается в тот же тигель, то $T_{\text{разл}}$ повышается.

6. Относительное содержание искомого вещества в многокомпонентной системе влияет на $T_{\text{разл}}$. Например, температура максимальной скорости разложения гидраргиллита ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) обычно составляет $310\text{--}320^\circ C$. Однако гидраргиллит, содержащийся в количестве нескольких процентов в боксите, из-за низкого парциального давления водяного пара разлагается с максимальной скоростью при $290^\circ C$. Это явление затрудняет количественную оценку дериватограмм. Однако эти трудности преодолеваются добавлением в многокомпонентные системы чистых веществ предполагаемых компонентов, при этом температурное положение максимума на ДТГ или ДТА от этих компонентов не изменится, а площадь их пиков увеличится.

7. Скорость нагревания, возрастая, расширяет максимумы кривых ДТГ и ДТА и смещает их в сторону более высоких температур, так как при быстром подъеме температуры в пробе образуется больший перепад температур, а также более быстрое накопление газов.

8. Размер частиц пробы влияет на диффузию воздуха к веществу и образующихся газов в пробе, поэтому при измельчении пробы максимумы на кривых ДТА и ДТГ наблюдаются при более низких температурах.

9. Примеси снижают температуру плавления и температуру разложения вещества.

Часть 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ВЫБОРА И ОПТИМИЗАЦИИ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Кинетические уравнения, или модели, полученные при кинетическом исследовании определенного химического процесса, используют для оптимизации режима его проведения (выбор типа реакторов, температуры, начальных концентраций или парциальных давлений, мольного соотношения реагентов и т. д.). Для этого необходимо проанализировать полученную кинетическую модель, выявить факторы, влияющие на результаты процесса, и обосновать возможные варианты его реализации. При этом основываются на удельной производительности реактора и селективности процесса. Но для окончательного выбора одного из вариантов проведения процесса, необходимо учитывать еще и экономические показатели, такие как минимум себестоимости продукта, максимум прибыли или минимум удельных приведенных затрат при его производстве.

4.1. УДЕЛЬНАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ИДЕАЛЬНЫХ РЕАКТОРОВ И ИХ СОЧЕТАНИЙ

Важнейшей характеристикой реактора является его удельная производительность – сьем целевого продукта с единицы реакционного объема в единицу времени. Ее выражают в технологиях в килограммах или тоннах на литр или кубический метр в час; при кинетических исследованиях – в молях или киломолях на литр или кубический метр в час. Для гетерогенно-каталитических процессов удельную производительность относят и к единице массы катализатора.

Для непрерывно действующих реакторов в стационарных условиях удельная производительность (G_B) равна:

$$G_B = F_B / V \quad \text{или} \quad G_B = F_B / m_k, \quad (4.1)$$

где F_B – мольный поток вещества В; V – объем реактора; m_k – масса катализатора.

В периодическом реакторе при каждой операции часть времени

(t_0) уходит на загрузку и выгрузку, подогрев или охлаждение и т. д.

Поэтому G_B будет:

$$G_B = \frac{n_B}{V(t + t_0)}, \quad (4.2)$$

где n_B – мольные количества вещества В; t – время реакции; t_0 – время непроизводительных затрат.

В случае простой реакции, которая не сопровождается образованием побочных веществ, F_B (или n_B) можно выразить через степень конверсии X_A :

$$G_B = \frac{F_B}{V} = \frac{v'_B}{v'_A} \frac{F_{A,0} X_A}{V}, \quad (4.3)$$

где v'_A , v'_B – стехиометрические коэффициенты суммарной реакции образования вещества В из исходного реагента А. Для сложных реакций необходимо учитывать также селективность Φ_B , умножив правую часть уравнения (4.3) на Φ_B .

Для расчета размеров реакторов и сравнения их удельной производительности используют уравнения, выраженные через концентрации или степени конверсии основного реагента А:

$$t_{\text{ИПР}} = \int_{n_{A,0}}^{n_A} \frac{dn_A}{Vr_A} = \left(\int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A} \right)_{V=\text{const}}; \quad (4.4)$$

$$\frac{V_{\text{РИВ}}}{F_{A,0}} \quad (\text{или} \quad \frac{m_k}{F_{A,0}}) = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|} = \left(\int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_{A,0} r_A} \right)_{W=\text{const}}; \quad (4.5)$$

$$\frac{V_{\text{РПС}}}{F_{A,0}} \quad (\text{или} \quad \frac{m_k}{F_{A,0}}) = \frac{X_A}{|r_A|}; \quad \tau_{\text{РПС}} = \left(\frac{C_{A,0} - C_A}{|r_A|} \right)_{W=\text{const}}, \quad (4.6)$$

где ИПР, РИВ и РПС – идеальный периодический реактор, реактор идеального вытеснения и реактор полного смешения; $r_A = \sum v_{A,j} r_j$ – уравнение скорости превращения реагента А; $|r_A|$ – скорость превращения реагента А с положительным знаком; C_A – концентрация реагента А.

Таким образом, на основе знания кинетики процесса можно

рассчитать реакционные объемы, время реакции или время контакта, а также сравнить удельные производительности идеальных реакторов разного типа. Рассмотрим это на примере реакторов идеального вытеснения и идеального периодического реактора.

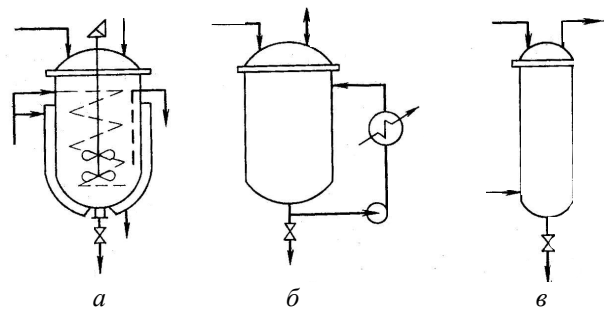


Рис. 4.1. Типы периодических реакторов:
а – реактор с мешалкой и внутренним теплообменом; б – реактор с циркуляционным перемешиванием и внешним теплообменом; в – колонна с перемешиванием барботирующим газом

Для любой химической реакции справедливы уравнения

$$G_{B,РИВ} = \frac{F_B}{V_{РИВ}} = \frac{v_{B'}}{|v_{A'}|} \frac{F_{A,0} X_A \Phi_B}{V_{РИВ}} = \frac{v_{B'}}{|v_{A'}|} \frac{X_A \Phi_B}{\int_0^{X_A} dX_A / |r_A|}; \quad (4.7)$$

$$G_{B,ИПР} = \frac{n_B}{V(t_{ИПР} + t_0)} = \frac{v_{B'}}{|v_{A'}|} \frac{n_{A,0} X_A \Phi_B}{V_{ИПР} V(t_{ИПР} + t_0)} = \frac{v_{B'}}{|v_{A'}|} \frac{X_A \Phi_B}{\int_0^{X_A} dX_A / |r_A| + t_0}. \quad (4.8)$$

Отсюда следует, что удельные производительности идеальных реакторов периодического действия и реакторов идеального вытеснения различаются только временем непроизводительных затрат. Особенно сильно оно сказывается для относительно быстро протекающих реакций. Поэтому периодические реакторы предпочтительны для процессов большой продолжительности (более 3 ч), при малых масштабах производства или при выпуске на одной и той же установке различных продуктов. В основном они применяются для проведения жидкофазных реакций.

Периодические реакторы выполняют в виде аппаратов с мешалкой и теплообменом: рубашки и внутренние змеевики (рис. 4.1, а), пустотелые аппараты с перемешиванием жидкости путем ее циркуляции через выносной теплообменник (рис. 4.1, б) или реакционные колонны с перемешиванием путем барботирования газа-реагента и внутренним либо выносным теплообменом (рис. 4.1, в). Вначале в реактор загружают только один из реагентов и, если необходимо, растворитель и катализатор. Второй же реагент подают постепенно или непрерывно во время реакции. Такой реактор называют полупериодическим. Непрерывно действующие реакторы по сравнению с периодическими более эффективны. Это обусловлено стационарностью параметров их работы, более простым обслуживанием и управлением, лучшей возможностью автоматизации производства и в совокупности более высокой производительностью труда. Сравним удельные производительности реакторов полного смешения и идеального вытеснения, используя соотношение

$$\frac{G_{B,РПС}}{G_{B,РИВ}} = \frac{(v_{B'}/|v_{A'}|)(F_{A,0} X_A \Phi_B / V_{РПС})}{(v_{B'}/|v_{A'}|)(F_{A,0} X_A \Phi_B / V_{РИВ})} = \frac{|r_A|}{X_A} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}. \quad (4.9)$$

В случае реакции нулевого порядка $|r_A| = kv_A$ и соотношение удельных производительностей оказывается равным единице. Для реакций первого и второго порядка при $\epsilon = 0$ (ϵ – коэффициент изменения объема)

$$\frac{G_{B,РПС}}{G_{B,РИВ}} = \frac{kC_{A,0}(1 - X_A)}{X_A kC_{A,0}} [-\ln(1 - X_A)] = \frac{1 - X_A}{X_A} [-\ln(1 - X_A)]; \quad (4.10)$$

$$\frac{G_{B,РПС}}{G_{B,РИВ}} = \frac{kC_{A,0}^2(1 - X_A)^2}{X_A kC_{A,0}^2} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^2} = 1 - X_A. \quad (4.11)$$

При $X_A > 0$ отношение удельных производительностей этих реакторов меньше единицы (рис. 4.2), т. е. для всех реакций с кинетическими уравнениями простого типа, имеющих суммарный порядок больше нуля, реакторы вытеснения более производительны, чем реакторы смешения. Это заключение верно для всех реакций, скорость которых уменьшается с повышением степени конверсии.

Следует подчеркнуть, что реакторы полного смешения особенно невыгодны при доведении процесса до высокой степени конверсии (рис. 4.2), которая более эффективно достигается в реакторах идеального вытеснения.

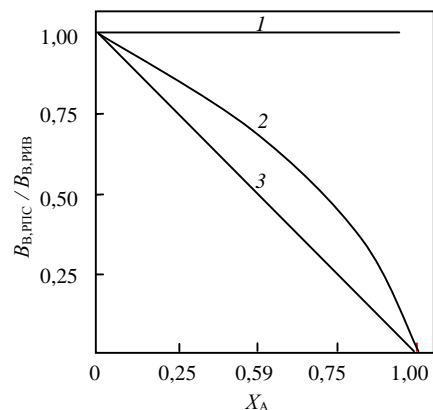


Рис. 4.2. Относительная эффективность аппаратов полного смешения и идеального вытеснения для реакций нулевого (1), первого (2) и второго (3) порядка

Таким образом, с точки зрения удельной производительности более предпочтительны реакторы, близкие к модели идеального вытеснения: змеевиковые аппараты (рис. 4.3, а) с охлаждением или нагреванием по типу теплообменников «труба в трубе», либо погружных, реакторы типа кожухотрубных теплообменников (рис. 4.3, б) и аппараты с насадкой (рис. 4.3, в) при условии турбулентного движения потока и значительном отношении их длины к гидравлическому диаметру. Их используют для гомогенных гомофазных процессов в газовой или жидкой фазе, а последние два реактора – также для гетерофазных реакций (в системах «газ – жидкость» или «жидкость – жидкость») и для гетерогенно-каталитических процессов (трубы кожухотрубного реактора заполняют гетерогенным катализатором, выполняющим роль насадки, рис. 4.3, в). Такие реакторы, близкие к реакторам идеального вытеснения, используют для сравнительно быстрых реакций (время контакта менее 1–2 мин). В противном случае значительно возрастают длина труб и их гидравлическое сопротивление, а при снижении скорости потока он перестает быть турбулентным.

Реакторы полного смешения – аппараты с мешалкой (рис. 4.4, а) или проточно-циркуляционные установки (рис. 4.4, б) – наименее производительны, особенно при высокой степени конверсии сырья. Но они обладают преимуществами при проведении очень быстрых и сильно экзотермических реакций. В этом случае при высокой концентрации реагентов на входе в аппарат вытеснения выделяется слишком много тепла, что может привести к перегреву смеси или даже к взрыву.

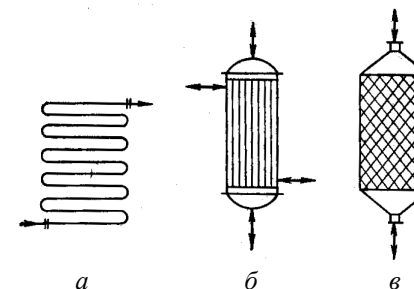


Рис. 4.3. Типы реакторов, близких к модели идеального вытеснения: а – змеевиковый; б – трубчатый; в – с насадкой

В реакторе же смешения происходит моментальное разбавление реагентов в большом объеме реакционной смеси, и весь процесс идет при низкой их концентрации в безопасных условиях. Часто режим смешения оказывается благоприятным для выведения реакционной смеси за пределы взрывоопасных концентраций, а также для проведения гетерофазных процессов, если перемешивание ускоряет массообмен между фазами.

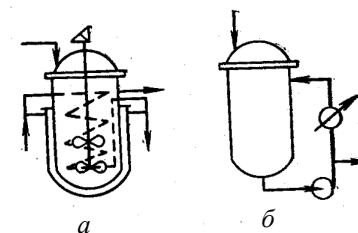


Рис. 4.4. Типы аппаратов, близких к модели полного смешения: а – с мешалкой и внутренним теплообменником; б – проточно-циркуляционный

Для непрерывного проведения более медленных реакций применяются другие типы реакторов, например выполненные в виде реакционных колонн или других аппаратов большой емкости, однако структура потоков в них значительно отличается от идеальной (реальные реакторы). Можно использовать сочетание или последовательность идеальных реакторов, например каскад реакторов полного смешения (рис 4.5, а) или секционированные реакторы, разделенные на секции дырчатыми перегородками, поперечными направлению потока (рис. 4.5, б).

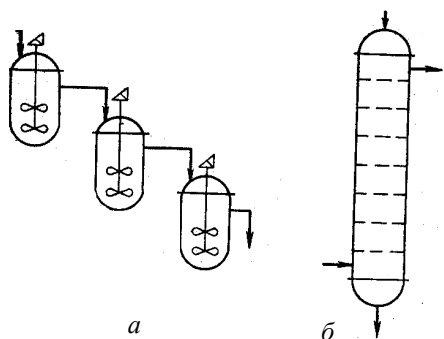


Рис. 4.5. Последовательность аппаратов полного смешения: а – каскад; б – секционированная колонна

Для каждого реактора каскада или секции (рис. 4.6) справедливо уравнение

$$\frac{V_i}{F_{A,0}} = \frac{X_{A,i} - X_{A,i-1}}{|r_A|_i} \quad \text{или} \quad \tau_i = \left(\frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{|r_A|_i} \right)_{W=\text{const}}, \quad (4.12)$$

где V_i и $|r_A|_i$ – реакционный объем и скорость превращения в реакторе i -го каскада; $X_{A,i-1}$, $X_{A,i}$, $C_{A,i-1}$, $C_{A,i}$ – степени конверсии и концентрации на входе и выходе реактора i -го каскада; τ_i – время контакта в аппарате i . Система таких уравнений с учетом балансов по реагентам позволяет рассчитать каскад.

Если сравнить их удельную производительность с реакторами РПС и РИВ для гомогенной реакции $A \rightarrow B$ с кинетическим уравнением $r = kC_A$, то при $\epsilon = 0$ получим:

– для первого реактора каскада:

$$\tau_1 = \frac{C_{A,0} - C_{A,1}}{kC_{A,1}}, \quad \text{или} \quad C_{A,1} = \frac{C_{A,0}}{1 + k\tau_1}; \quad (4.13)$$

– для второго:

$$\tau_2 = \frac{C_{A,1} - C_{A,2}}{kC_{A,2}}, \quad \text{или} \quad C_{A,2} = \frac{C_{A,0}}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)}; \quad (4.14)$$

– для любого последующего:

$$C_{A,i} = \frac{C_{A,0}}{\prod_{j=1}^i (1 + k\tau_j)}. \quad (4.15)$$

Таким образом, для каскада реакторов полного смешения концентрации веществ падают ступенчато от $C_{A,0}$ на входе в первый из них до конечной концентрации C_A на выходе из каскада.

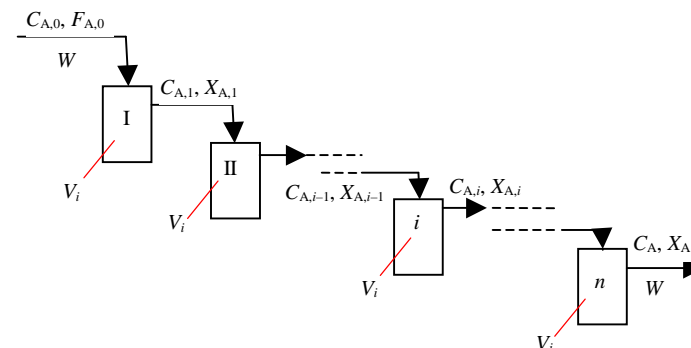


Рис. 4.6. Схема потоков в каскаде проточных реакторов полного смешения

При условии, что объем всех реакторов каскада или секций одинаков, $\tau_i = \text{const}$,

$$C_A = \frac{C_{A,0}}{(1 + k\tau_i)^n} \quad \text{или} \quad 1 - X_A = (1 + k\tau_i)^{-n}, \quad (4.16)$$

а суммарное время контакта

$$n\tau_i = \frac{nV_i C_{A,0}}{F_{A,0}} = \frac{n}{k} (\sqrt[n]{1 - X_A} - 1), \quad (4.17)$$

удельная производительность каскада реакторов полного смешения

(КРПС) будет рассчитываться по уравнению

$$G_{B, \text{КРПС}} = \frac{v_{B'}}{|v_{A'}|} \frac{F_{A,0} X_A \Phi_B}{n V_i} = \frac{v_{B'}}{|v_{A'}|} \frac{k C_{A,0} X_A \Phi_B}{n(\sqrt[n]{1-X_A}-1)}, \quad (4.18)$$

а ее отношение к удельной производительности реактора идеального вытеснения для реакции первого порядка составит:

$$\frac{G_{B, \text{КРПС}}}{G_{B, \text{РИВ}}} = \frac{-\ln(1-X_A)}{n(\sqrt[n]{1-X_A}-1)}. \quad (4.19)$$

Значения относительных эффективностей каскада для степени конверсии $X_A = 0,95$ при разных n составляют:

n	1	2	4	8
G	0,157	0,428	0,672	0,807

Очевидно, что каскад реакторов значительно эффективнее единичного реактора полного смешения. С увеличением числа реакторов в каскаде его удельная производительность приближается к производительности аппарата идеального вытеснения. На практике число реакторов в каскаде составляет от 2–4 до 8–10; для секционированных систем может быть больше.

Физический смысл выведенных зависимостей понятен из рис. 4.7.

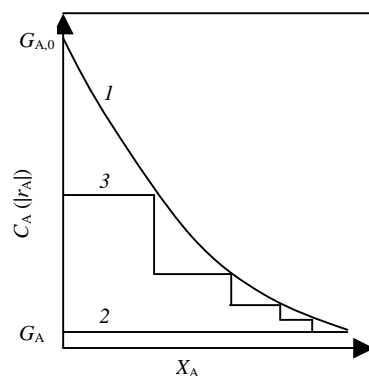


Рис. 4.7. Профили концентраций и скоростей в реакторе идеального вытеснения (1), полного смешения (2) и в каскаде реакторов полного смешения (3)

Так, для реактора идеального вытеснения концентрации и скорости реакций падают постепенно по некоторой кривой (1). В единичном реакторе полного смешения концентрация падает сразу до конечной величины, обуславливая низкую скорость реакции и удельную производительность (2). В каскаде реакторов концентрации и скорости падают ступенчато, обеспечивая промежуточное значение его удельной производительности (3). Это явление можно объяснить и по-другому. Известно, что в реакторах идеального вытеснения всякое перемешивание последующих и предыдущих объемов потока (продольное перемешивание) отсутствует, в РПС оно является полным, а в каскаде — частичным, т. е. с увеличением степени перемешивания потока удельная производительность падает. Этим объясняется как применение каскадов, так и секционирование реальных реакторов непрерывного действия перегородками или тарелками, поперечными потоку реакционной массы.

Кроме каскада реакторов полного смешения существуют другие сочетания идеальных реакторов, из них наибольшее значение имеют последовательности «вытеснение — вытеснение», «вытеснение — смешение» и «смешение — вытеснение» (рис. 4.8). Первую последовательность применяют при необходимости промежуточного подогрева или охлаждения реакционной смеси, а также при введении в нее дополнительных компонентов. Последовательность идеальных реакторов «вытеснение — смешение» (рис. 4.8, в) используют редко. По удельной производительности она уступает единичному аппарату вытеснения.

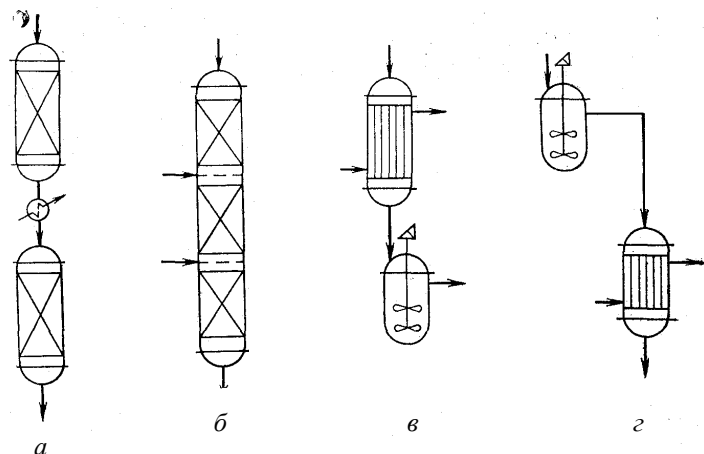


Рис. 4.8. Последовательность реакторов:
 а – вытеснения с промежуточным теплообменом; б – вытеснения с промежуточным введением компонентов; в – «вытеснение – смешение»; г – «смешение – вытеснение»

В промышленности широко применяется сочетание реакторов «полное смешение – идеальное вытеснение» (рис. 4.8, г). Для оценки возможностей такого сочетания используется графический метод, основанный на изображении кинетических данных в координатах $|r_A|^{-1} - X_A$ (рис. 4.9). В соответствии с уравнением (4.5) для аппарата идеального вытеснения величина $V/F_{A,0}$ равна площади, ограниченной кривой обратной скорости, осью абсцисс и ординатами начальной и конечной степени конверсии. Для реактора полного смешения та же величина равна площади прямоугольника, стороны которого ограничены начальной и конечной степенью конверсии, осью абсцисс и значением обратной скорости при конечной степени конверсии. Очевидно, при прочих равных условиях, чем меньше эти площади, тем выше удельная производительность аппаратов или их последовательностей.

Из рис. 4.9, а видно, что для обычных реакций с падающей кривой скорости и соответственно растущей кривой обратной скорости удельная производительность системы «смешение – вытеснение» меньше, чем для РИВ, но больше, чем для РПС. Применение такой комбинации реакторов имеет особенный смысл для быстрых и сильно экзотермических реакций, когда первый,

самый интенсивный (или взрывоопасный) период реакции проводится в условиях смешения или на проточно-циркуляционной установке, а заключительный – в трубчатом реакторе вытеснения, где наиболее эффективно можно достичь высокой степени конверсии. Другое применение этой последовательности – для реакций, протекающих с индукционным периодом. Например, для автокаталитических реакций кривая обратной скорости изображена на рис. 4.9, б. На этой кривой начальный участок снижения обратной скорости (увеличения скорости) обусловлен накоплением продукта, автокатализирующего реакцию, а конечный – снижением концентрации реагентов, причем в некоторой точке достигается минимум обратной скорости (максимум скорости). Как следует из заштрихованной площади на рис. 4.9, б, наименьший реакционный объем (или максимальная удельная производительность) для такого процесса достигается при осуществлении первого его периода (до минимума обратной скорости) в реакторе полного смешения и последующего периода в реакторе идеального вытеснения. При этом точку минимума можно найти из производной $d|r_A| / dX_A$, приравняв ее к нулю.

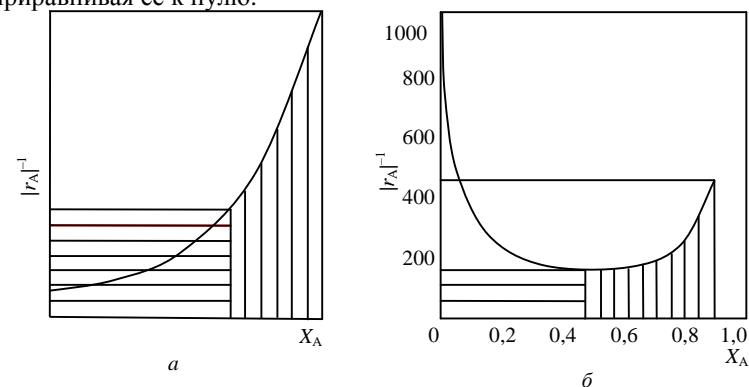


Рис. 4.9. Графический способ оценки удельной производительности реакторов и их сочетаний:
 а – реакция с падающей кривой скорости по степени конверсии;
 б – автокаталитическая реакция

Другим способом можно интенсифицировать реакции, протекающие с индукционным периодом, – добавлением в исходную

смесь продуктов, ускоряющих процесс (например, гидропероксидов при окислении углеводородов или вещества, автокатализирующего реакцию, и др.). Можно добавить конечную смесь продуктов без ее разделения, т. е. проводя частичную рециркуляцию реакционной массы.

4.2. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НА УДЕЛЬНУЮ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ РЕАКТОРОВ

На удельную производительность реакторов кроме их типа или сочетаний большое влияние оказывают параметры процесса: начальные концентрации или парциальные давления реагентов, их мольное соотношение, температура и степень конверсии.

Для необратимых реакций, описываемых кинетическими уравнениями простого типа

$$r = kPC_i^n \text{ или } r = kPP_i^n, \quad (4.20)$$

последние можно преобразовать в выражение

$$r = kC_{A,0}^{\sum n_i} f(X_A, \beta) \text{ или } r = kP_{A,0}^{\sum n_i} f(X_A, \epsilon, \beta), \quad (4.21)$$

где β – мольные отношения других веществ, в том числе инертных, к основному реагенту А. При подстановке выражения (4.21) в уравнение любого реактора множитель $C_{A,0}^{\sum n_i}$ или $P_{A,0}^{\sum n_i}$ останется в полученном решении для удельной производительности

$$[G_{B, \text{РПС}} = v_B r = v_B k P_{A,0}^{\sum n_i} f(X_A, \beta, \epsilon)]. \quad (4.22)$$

Таким образом, удельная производительность реакторов для реакций, описываемых кинетическими уравнениями простого типа, при прочих равных условиях прямо пропорциональна начальным концентрациям или парциальным давлениям реагентов в степени, равной суммарному порядку реакции. Такая зависимость для реакций нулевого, первого и второго порядков показана на рис. 4.10 (кривые 4, 2, 1), где ϵ – степень изменения объема реакционной смеси; β – мольное соотношение инертных разбавителей и основного реагента А в исходной смеси.

Для реакций с кинетическим уравнением $r = kP_A / (1 + bP_A)$ или $r = kC_A / (1 + kC_A)$ удельная производительность растёт с

повышением начальных концентраций или парциальных давлений по затухающей кривой (рис. 4.10, кривая 3).

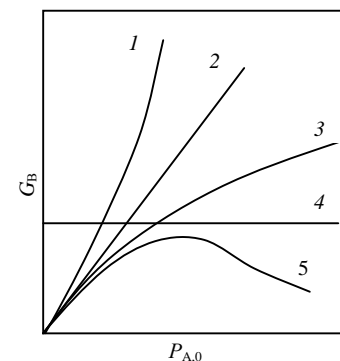


Рис. 4.10. Зависимость удельной производительности реакторов от начального парциального давления (концентрации) основного реагента при прочих равных условиях для реакции второго (1), первого (2) и нулевого (4) порядков, а также для реакций с кинетическим уравнением $r = kP_A / (1 + bP_A)$ (3) и для реакций с кинетическим уравнением $r = k'P_A / (1 + b''P_A)^2$ (5)

При гетерогенном катализе знаменатель кинетического уравнения часто находится в квадрате, например $r = kP_A / (1 + b_i P_i)^2$, и в зависимости от значений b_i и X_A удельная производительность может при определенном начальном парциальном давлении реагента А проходить через максимум (кривая 5). Тогда может наблюдаться оптимум давления по удельной производительности. Он определяется решением уравнений удельной производительности для данного кинетического уравнения и типа реактора. Наиболее просто это осуществить для аппаратов полного смешения.

Для обратимых реакций типа $A \leftrightarrow B$ рассмотренные зависимости сохраняют свое значение, но обратимые реакции расщепления $A \leftrightarrow B + Z$ имеют важную особенность. С точки зрения термодинамики в этих случаях необходимо снижать парциальное давление $P_{A,0}$, чтобы повысить равновесную степень конверсии, а с позиций химической кинетики $P_{A,0}$ целесообразно повышать для ускорения прямой реакции. В этой связи есть некоторое парциальное давление, при котором G_B становится максимальной.

Способом воздействия на удельную производительность

реакторов является также применение избытка одного из реагентов, если оба они влияют на скорость реакции. Так, для реакции $A + Y \rightarrow B + Z$ с кинетическим уравнением $r = kC_A C_Y = kC_{A,0}^2(1 - X_A)(\beta_Y - X_A)$ удельная производительность реактора полного смешения $G_{B, \text{PNC}}$ = $kC_{A,0}^2(1 - X_A)(\beta_Y - X_A)$. Применяя избыток второго реагента Y, можно при той же конверсии повысить удельную производительность или при постоянстве последней увеличить степень конверсии. Так, при $C_{A,0} = 1$, $\beta_Y = 1$ и $X_A = 0,9$ имеем: $G_{B, \text{PNC}} = k \cdot 0,1^2 = 0,01k$. При $X_A = 0,9$ и $\beta_Y = 1,5$ получим: $G_{B, \text{PNC}} = k \cdot 0,1(1,5 - 0,9) = 0,06k$, т. е. удельная производительность возрастает в шесть раз. Сохранив же $G_{B, \text{PNC}} = 0,01k$ при том же $\beta_Y = 1,5$, можно повысить степень конверсии до 0,98 [$0,01k = k(1 - X'_A)(\beta_Y - X'_A)$ или $0,01 = 1,5 - 2,5X'_A + X'^2_A$, откуда $X'_A = (2,5 - \sqrt{6,25 - 4 \cdot 1,49})/2 = 0,98$].

Прием введения избытка более дешевого реагента широко используют в химической технологии (гидролиз хлорпроизводных щелочами, гидрирование органических веществ водородом и т. д.). Для обратимых реакций этот эффект дополняется смещением равновесия и возможностью более полного превращения основного реагента в продукты (например, при этерификации).

Следует отметить, что для газозафазных реакций с фиксированным общим давлением и кинетическими уравнениями типа $r = kP_A P_Y$ или $r = kP_A P_Y / (1 + b_A P_A + b_Y P_Y)$ и т. п. удельная производительность реакторов всегда имеет максимум при определенном соотношении реагентов.

Большое влияние на удельную производительность реакторов оказывает степень конверсии. Так, для простой необратимой реакции с кинетическим уравнением $r = kC_A^{n_A}$ (или $r = kP_A^{n_A}$) при проведении ее в аппарате полного смешения при $\varepsilon = 0$ $G_B = v_B k C_{A,0}^{n_A} (1 - X_A)^{n_A}$. Таким образом, с повышением степени конверсии удельная производительность падает тем более резко, чем выше суммарный порядок (рис. 4.11, кривые 2 и 3), причем при $X_A \rightarrow 1$ она стремится к нулю. Для реакторов идеального вытеснения ее снижение с конверсией выражено не так сильно (рис. 4.11, кривые 1 и 2), вследствие чего эти реакторы предпочтительны для процессов, где желательна высокая степень конверсии сырья. При обратимых реакциях (рис. 4.11, кривая 4)

удельная производительность стремится к нулю, когда степень конверсии приближается к ее равновесной величине, а движущая сила обратимой реакции $(X_A - X_A^-)$ – к нулю. Для реакций, которые тормозятся образующимися продуктами, удельная производительность падает с повышением степени конверсии особенно сильно (рис. 4.11, кривая 5) для примера реакции с кинетическим уравнением $r = kP_A / (1 + b_Y P_Y)$ при $P_{A,0} = 1$ МПа и $b_Y = 10 \text{ МПа}^{-1}$ в реакторе полного смешения.

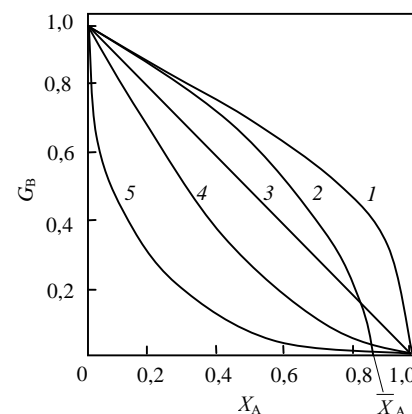


Рис. 4.11. Зависимость удельной производительности от степени конверсии для реакций первого (1) и второго (2) порядков в реакторе идеального вытеснения, для реакций первого (2) и второго (3) порядков в реакторе полного смешения, для обратимой реакции (4), для реакций, тормозимых образующимися продуктами (5)

Следовательно, кроме реакций нулевого порядка, удельная производительность существенно зависит от степени конверсии, падая до нуля при $X_A \rightarrow 1$ или $X_A \rightarrow X_A^-$. Последнее показывает, что для полного завершения реакции необходим бесконечно большой объем реактора, что практически невозможно. Это является одной из причин широко распространенного

в промышленности неполного превращения реагентов, которые после разделения смеси возвращают на реакцию (рецикл исходных реагентов).

Удельная производительность реакторов также сильно зависит от температуры. Кроме очень редких реакций с отрицательной величиной эффективной энергии активации, во всех остальных случаях необратимых реакций константы скорости и производительность реакторов растут с

повышением температуры. То же справедливо для обратимых эндотермических реакций, когда повышение температуры ведет к росту как константы скорости, так и равновесной степени конверсии. Но для обратимых экзотермических превращений термодинамика и кинетика предъявляют противоположные требования к температуре процесса: равновесие смещается в желаемую сторону при снижении температуры, что вызывает уменьшение скорости и производительности реактора. Учет этих влияний позволяет найти оптимальную температуру или профиль температур обратимой экзотермической реакции.

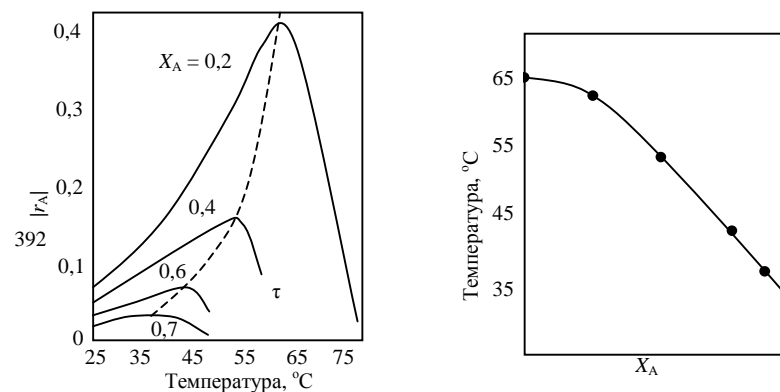
Рассмотренное явление можно пояснить на примере обратимой реакции $A \leftrightarrow B$ с кинетическим уравнением

$$r = k_1 C_A - k_{-1} C_B, \quad (4.23)$$

или

$$r = k_1 [C_{A,0}(1 - X_A) - \frac{1}{K_C} C_{A,0} X_A] = k'(C_A - \bar{C}_A) = k' C_A (\bar{X}_A - X_A). \quad (4.24)$$

Для экзотермических реакций константа равновесия K_C падает с температурой, и поэтому двучлен в квадратных скобках уменьшается с повышением как степени конверсии, так и температуры, причем при приближении к равновесию он стремится к нулю. Когда «движущая» сила обратимой реакции $(\bar{X}_A - X_A)$ еще велика, повышение температуры сказывается главным образом на увеличении константы скорости, и $r = k' C_{A,0} (\bar{X}_A - X_A)$ растёт. Однако при малом значении $(\bar{X}_A - X_A)$ для повышения скорости становится выгодным увеличить эту разность, т. е. понизить температуру реакции. Следовательно, при каждой степени конверсии, кроме $X_A = 0$, для обратимой экзотермической реакции имеется некоторая температура, при которой скорость процесса и производительность реактора максимальные (рис. 4.12). Эта температура тем ниже, чем выше степень конверсии, и для данного случая выгоден постепенно понижающийся профиль температур (рис. 4.13). Это относится к реакторам периодического действия и идеального вытеснения.



При безградиентных условиях, когда реактор работает при постоянной температуре, optimum температур определяется ординатой кривой при заданной степени конверсии, а при использовании каскада реакторов полного смешения температуру нужно менять ступенчато в соответствии с принятой для каждого реактора степенью конверсии.

4.3. СЕЛЕКТИВНОСТЬ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ, ЕЕ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ И СТЕПЕНИ ИХ КОНВЕРСИИ

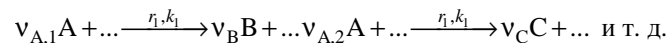
Рис. 4.12. Зависимость скорости обратимой экзотермической реакции от температуры при разной степени конверсии

Рис. 4.13. Оптимальный профиль температур для обратимой экзотермической реакции

Для определения селективности выход ключевых веществ нужно разделить на степень конверсии основного реагента $(\Phi_i^A = x_i^A / X_A)$. Наиболее обоснованная и информативная связь существует между селективностью и степенью конверсии при постоянных значениях $C_i(P_i)$ и T . В координатах $\Phi_B^A - X_A$ и следует изображать данные по селективности. Они будут верны только для того типа реактора, в котором проводилось исследование. Если последующий расчет проводят для реактора другого типа, то вначале решают установленную при исследовании кинетическую модель при разных $C_i(P_i)$, X_A и T и по ним, если необходимо, строят искомые зависимости.

Проанализируем зависимость селективности от величин $C_i(P_i)$, X_A на примере реактора полного смешения, так как для него существует наиболее простая связь селективности с кинетикой и сохраняются общие для реакторов всех типов закономерности. Особенностью такого реактора благодаря постоянству концентраций, температуры и скоростей по его объему является равенство дифференциальной и интегральной селективности.

Параллельные необратимые реакции. При общей схеме таких реакций



имеем следующее уравнение дифференциальной селективности:

$$\begin{aligned} \Phi_B^A = \Phi_{B, \text{РПС}}^A &= \frac{v_{A,1}r_1}{v_{A,1}r_1 + v_{A,2}r_2 + \dots} = \frac{1}{1 + v_{A,2}r_2 / (v_{A,1}r_1) + \dots} = \\ &= \frac{1}{1 + v_{A,2}k_2 / (v_{A,1}k_1) \text{ПС}_i^{n_{i,2} - n_{i,1}} + \dots} \end{aligned} \quad (4.25)$$

При разной кинетике соответствующих реакций оно дает три типичные зависимости от степени конверсии, изображенные на рис. 4.14.

Как видно из рисунка, для параллельных реакций кривые селективности всегда отсекают на оси ординат отрезок, не равный нулю или единице. Независимость селективности от степени конверсии (прямая 1) имеет место для параллельных реакций одинакового порядка, или описываемых одинаковыми кинетическими уравнениями. Для них концентрационные члены предыдущего выражения превращаются в единицу и тогда

$$\Phi_B^A = \Phi_{B, \text{РПС}}^A = \frac{1}{1 + v_{A,2}k_2 / (v_{A,1}k_1) + v_{A,3}k_3 / (v_{A,1}k_1) + \dots}, \quad (4.26)$$

т. е. селективность не зависит от начальных концентраций или парциальных давлений веществ.

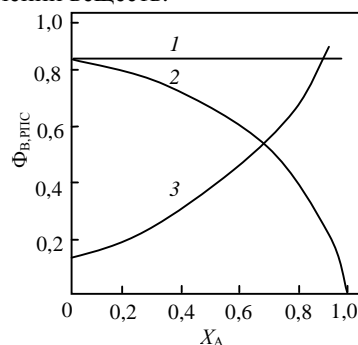


Рис. 4.14. Зависимость селективности от степени конверсии для параллельных реакций одинаковых порядков (1), для реакций с порядками целевой реакции больше (2) и меньше (3), чем порядок побочной реакции

Падающая и растущая кривые селективности (рис. 4.14, кривые 2 и 3) наблюдаются для систем, в которых целевая реакция имеет соответственно более высокий или низкий порядок, чем побочные превращения. Так, при $r_1 = k_1 C_A^2$ и $r_2 = k_2 C_A$ получим:

$$\Phi_B^A = \Phi_{B, \text{РПС}}^A = \frac{1}{1 + (k_2 / k_1) [C_{A,0} (1 - X_A)]^{-1}}, \quad (4.27)$$

т. е. увеличению селективности способствуют высокая начальная концентрация реагента и низкая степень конверсии. Если же при $r_1 = k_1 C_A$ и $r_2 = k_2 C_A^2$

$$\Phi_B^A = \Phi_{B, \text{РПС}}^A = \frac{1}{1 + (k_2 / k_1) C_{A,0} (1 - X_A)}, \quad (4.28)$$

то получению высокой селективности благоприятствуют низкая начальная концентрация реагента и высокая степень конверсии. Пример этого — дегидратация спиртов в олефины и простые эфиры.

Варьирование $C_{A,0}$ ($P_{A,0}$) и X_A часто позволяет изменить основное направление реакции. Так, если в последнем примере $r_1 = 1,0 P_{\text{РОН}}$ и $r_2 = 10 P_{\text{РОН}}^2$, то для целевого синтеза олефина требуются низкое $P_{A,0}$ и высокая X_A . При $P_{A,0} = 0,1$ МПа и $X_A = 0,95$ получим

$$\Phi_{\text{олеф}} = \frac{1}{1 + (2k_2 / k_1) P_{\text{РОН}}} = \frac{1}{1 + (2k_2 / k_1) P_{\text{РОН},0} (1 - X_A) / (1 + \epsilon X_A)},$$

что при $\epsilon \approx 1$ дает:

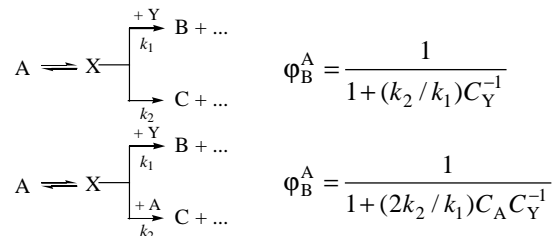
$$\Phi_{\text{олеф}} = \frac{1}{1 + 20 \cdot 0,1(0,05/1,95)} = 0,95.$$

Для синтеза эфира используем $P_{A,0} = 1,0$ МПа и $X_A = 0,50$, что при $\epsilon \approx 0$ дает:

$$\Phi_{\text{РОН}} = \frac{1}{1 + (k_1 / 2k_2) [P_{\text{РОН},0} (1 - X_A)]^{-1}} = \frac{1}{1 + 0,05 \cdot 2} = 0,89.$$

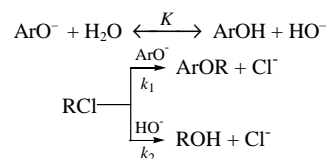
Переноса установленное правило на параллельные реакции с двумя или более реагентами, можно заключить, что для увеличения селективности следует повышать $C_{i,0}$ ($P_{i,0}$) и снижать степень конверсии тех реагентов, по которым целевая реакция имеет более высокий

порядок, чем побочные превращения. На основании этого оказывается, что в ряде случаев определяющее значение для селективности приобретает молярное соотношение реагентов в исходной смеси $\beta_i = C_{i,0} / C_{A,0} = P_{i,0} / P_{A,0}$. К такому типу принадлежат следующие системы реакций, в том числе протекающие через образование общей промежуточной частицы X:



Первая из приведенных схем превращений вещества A характерна для замещения или присоединения с побочным расщеплением либо изомеризацией, вторая – для замещения или присоединения, сопровождающегося конденсацией реагента (синтез этилхлорида из C_2H_4 и HCl с побочным образованием полиэтилена, конденсация ацетальдегида с формальдегидом с побочным получением альдоля и др.). Для повышения селективности при обеих схемах требуется избыток вещества Y, а при последней, кроме того, необходимы низкая начальная концентрация и высокая степень конверсии реагента A.

Иногда побочные параллельные реакции протекают из-за обратимого взаимодействия реагента с растворителем. Так, при синтезе простых эфиров фенола из хлорпроизводных и фенолятов в водной среде протекают следующие реакции:

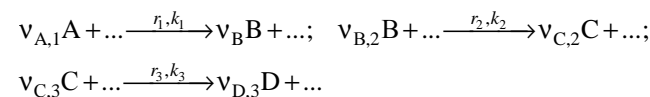


Селективность реакции по эфиру

$$\Phi_{ArOR} = \frac{1}{1 + (k_2 / k_1)([HO^-] / [ArO^-])} = \frac{1}{1 + (Kk_2 / k_1)([H_2O] / [ArOH])}$$

увеличивается при наличии в реакционной среде свободного фенола (сопряженной кислоты реагента целевой реакции). Подобное имеет место при синтезе нитрилов из RCN и NaCN, меркаптанов из RCl и NaSH и т. д.

Последовательные необратимые реакции. При их общей схеме

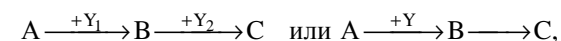


дифференциальная селективность по первому промежуточному продукту равна:

$$\Phi_B^A = \frac{v_{A,1} r_B}{v_{B,1} r_A} = \frac{v_{A,1}}{v_{B,1}} \frac{v_{B,1} r_1 + v_{B,2} r_2}{v_{A,1} r_1} = 1 + \frac{v_{B,2}}{v_{B,1}} \frac{r_2}{r_1} = 1 - \frac{|v_{B,2}| k_2}{v_{B,1} k_1} PC_i^{n_{i,2} - n_{i,1}}. \quad (4.29)$$

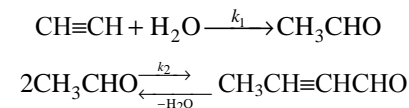
Рассмотрим следующие случаи:

1. Влияние на селективность начальной концентрации (парциального давления) реагентов при разных вторых реагентах обеих стадий, например



если их концентрации влияют на скорость этих реакций.

2. Разные порядки реакций по веществам A и B. Так, при газофазной гидратации ацетилена в ацетальдегид



дифференциальная селективность

$$\Phi_{CH_3CHO}^{C_2H_2} = 1 - \frac{2k_2}{k_1} \frac{P_{CH_3CHO}^n}{P_{C_2H_2} P_{H_2O}}$$

при прочих равных условиях и общем атмосферном давлении растет с увеличением избытка водяного пара по отношению к ацетилену. Очевидно, что в подобных случаях для повышения селективности надо увеличивать начальную концентрацию (парциальное давление)

вторых реагентов, участвующих в целевой реакции, но не принимающих участия в побочных превращениях.

При разных порядках целевой и побочной реакций по веществам А и В получим в случае отсутствия вторых реагентов и $\varepsilon = 0$:

$$\Phi_B^A = 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{C_B^{n_{B,2}}}{C_A^{n_{A,1}}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} C_{A,0}^{n_{B,2}-n_{A,1}} \frac{(X_A \Phi_B)^{n_{B,2}}}{(1-X_A)^{n_{A,1}}}, \quad (4.30)$$

т. е. при прочих равных условиях для повышения селективности необходимо увеличивать $C_{A,0}$ ($P_{A,0}$), если $n_{A,1} > n_{B,2}$, и снижать $C_{A,0}$ ($P_{A,0}$), если $n_{A,1} < n_{B,2}$. В случае же $n_{A,1} = n_{B,2}$ $C_{A,0}$ ($P_{A,0}$) не влияет на селективность.

Характерным для последовательных реакций является также сильное влияние на селективность степени конверсии, что иллюстрируется кривыми рис. 4.15 для трех типичных случаев.

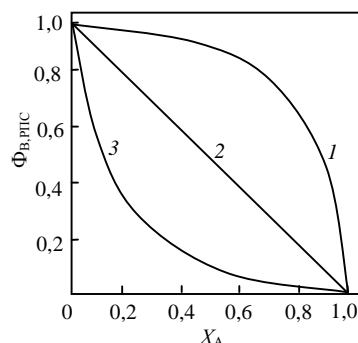


Рис. 4.15. Зависимость селективности последовательных реакций от степени конверсии в реакторе полного смешения при $k_2/k_1 = 0,1$ (1), $k_2/k_1 = 1,0$ (2), $k_2/k_1 = 10$ (3)

При $X_A \rightarrow 0$ селективность по первому промежуточному продукту равна единице, так как в смеси еще отсутствует вещество В, и поэтому $r_2 = 0$. При $X_A \rightarrow 1$ селективность стремится к нулю. Для подтверждения этого решим уравнение (4.30) для реактора полного смешения, когда вторые реагенты обеих реакций отсутствуют или порядки по ним $n_{i,2} = n_{i,1}$, порядки $n_{A,1} = 1$ и $n_{B,2} = 1$, $n_{B,1} = n_{A,2} = 0$ и все стехиометрические коэффициенты равны единице.

Исходя из уравнений баланса $C_A = C_{A,0}(1 - X_A)$ и $C_B = C_{A,0}X_A\Phi_B^A$,

имеем:

$$\Phi_B = \Phi_{B,РПС} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{C_B}{C_A} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{C_{A,0}X_A\Phi_{B,РПС}}{C_{A,0}(1-X_A)}, \quad (4.31)$$

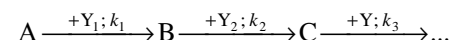
или

$$\Phi_{B,РПС} = \frac{1}{1 + (k_2/k_1)[X_A/(1-X_A)]}. \quad (4.32)$$

Из полученного выражения видно, что при $X_A = 0$ $\Phi_B = 1$, а при $X_A = 1$ $\Phi_B = 0$, и это справедливо для любых типов реакторов и любых последовательных необратимых реакций. Кривые рис. 4.15 рассчитаны для последнего уравнения селективности при разном соотношении констант скорости последовательных реакций. Чем больше k_2/k_1 , тем более резко падает селективность с увеличением степени конверсии, что во многом определяет выбор последней для данной системы реакций. Очевидно, при $k_2/k_1 \ll 1$ допустима высокая степень конверсии, а при $k_2/k_1 > 1$ она должна быть низкой. Первый случай

характерен для сульфирования и нитрования ароматических углеводородов, второй – для алкилирования аммиака, гидролиза хлорпроизводных, многих реакций α -оксидов и т. д. Таким образом, стремление к получению более высокой селективности – еще одна причина (наряду с повышением удельной производительности) неполной конверсии реагентов и их возвращения в реактор после стадии разделения.

Как правило, степень конверсии регулируют временем реакции или условным временем контакта. Для последовательно-параллельных реакций, в которых имеется общий для всех стадий второй реагент:



обычно порядки всех реакций по этому реагенту одинаковы, и в уравнении селективности его концентрации сокращаются:

$$\Phi_B^A = 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{C_B C_Y}{C_A C_Y} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{C_B}{C_A}. \quad (4.33)$$

Получается решение, дающее зависимость селективности от степени конверсии, изображенную на рис. 4.15. Однако в данном случае степень конверсии можно регулировать мольным

соотношением вступившего в реакцию реагента Y ко всему взятому реагенту A ($\beta_Y X_Y$). В результате селективность, как и состав продуктов последовательно-параллельных реакций, также зависит от этого соотношения (рис. 4.16), причем можно легко перейти от одной кривой к другой (см. рис. 4.15, 4.16), имея в виду, что $\beta_Y X_Y = N_B + 2N_C + \dots$ и $\Phi_B^A = N_B / X_A$ (N_i – мольные доли продуктов в смеси).

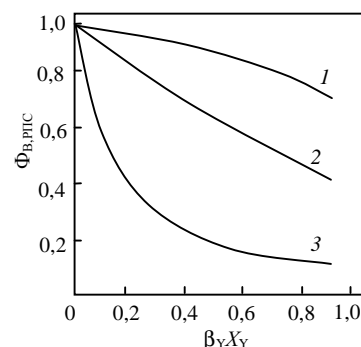
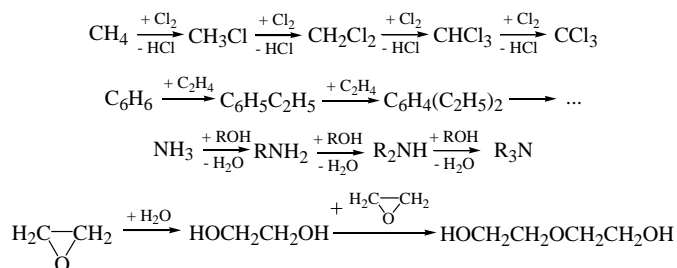


Рис. 4.16. Зависимость селективности последовательно-параллельных реакций от мольного соотношения вступившего в реакцию общего реагента и взятого основного реагента $\beta_Y X_Y$ при $k_2 / k_1 = 0,1$ (1), $k_2 / k_1 = 1,0$ (2), $k_2 / k_1 = 10$ (3)

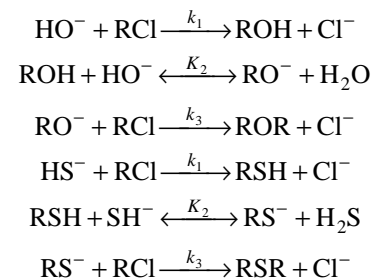
Такой прием регулирования селективности используют для последовательно-параллельных реакций хлорирования, алкилирования и др.:



Селективность по первому промежуточному продукту в данных реакциях увеличивается при недостатке второго реагента, т. е. при избытке реагента А.

Среди последовательно-параллельных реакций существенной особенностью отличаются превращения, в которых устанавливается

кисотно-основное равновесие между веществами А и В последовательных стадий (гидролиз хлорпроизводных, S-алкилирование и др.):

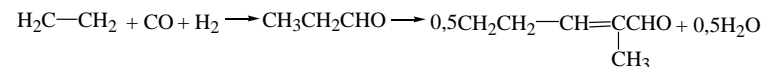


Здесь дифференциальная селективность

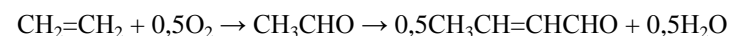
$$\begin{aligned} \Phi_{\text{ROH}}^{\text{HO}^-} &= 1 - \frac{k_3}{k_1} \frac{[\text{RO}^-]}{[\text{HO}^-]} = 1 - \frac{K_2 k_3}{k_1} \frac{[\text{ROH}]}{[\text{H}_2\text{O}]}; \\ \Phi_{\text{RSH}}^{\text{HS}^-} &= 1 - \frac{k_3}{k_1} \frac{[\text{RS}^-]}{[\text{HS}^-]} = 1 - \frac{K_2 k_3}{k_1} \frac{[\text{RSH}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \end{aligned}$$

увеличивается при избытке вещества, являющегося сопряженной кислотой реагента целевой реакции (т. е. H_2O или H_2S). Такой случай аналогичен рассмотренному раньше для параллельных реакций.

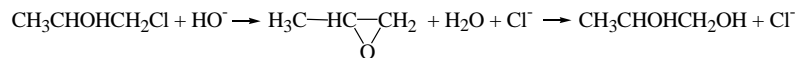
Селективность иногда можно увеличить, снижая концентрацию целевого продукта в реакционной смеси. Это приводит к уменьшению скорости его расходования на последующие реакции. Например, при взаимодействии газообразных реагентов с образованием жидкого целевого продукта его можно разбавлять растворителем (так поступают при оксосинтезе):



При получении в жидкой фазе достаточно летучего вещества последнее можно выдувать из реакционной массы избытком газообразного реагента, например при получении ацетальдегида:



Этот же прием используют при синтезе α -оксидов из хлоргидринов:

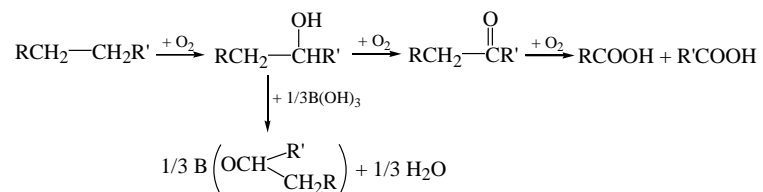


При получении фреонов, например дифтордихлорметана по реакции

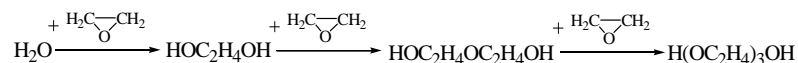


каждый последующий продукт обладает все большей летучестью, и давление синтеза подбирают таким, чтобы CCl_4 и CCl_3F находились в жидкой фазе, а CCl_2F_2 отгонялся из смеси по мере его образования.

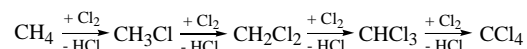
Снижение действующей концентрации целевого продукта возможно связыванием его в нереакционноспособное соединение или комплекс. Так, при жидкофазном окислении углеводородов селективность образования спиртов сильно повышается в присутствии борной кислоты, дающей с ними не способные к дальнейшему окислению эфиры:



из которых после их выделения и гидролиза образуются спирты. Хотя в большинстве случаев целевым является первый промежуточный продукт последовательных реакций, имеется много примеров, когда им оказывается второй, третий и т. д. промежуточный продукт или даже конечное вещество. Так, гидратацию этиленоксида ведут для синтеза не только моно-, но и диэтиленгликоля:



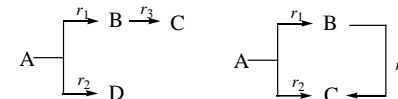
хлорирование метана – для получения ди-, три- и тетрахлоридов:



Во всех этих случаях выгодно возвращать в реактор не только непревращенные реагенты, но и промежуточные вещества – предшественники целевого продукта. При отсутствии потерь на стадиях разделения в реакторе устанавливаются концентрации, обеспечивающие равную скорость образования и расходования

промежуточных веществ, а исходные реагенты расходуются только на получение целевого продукта и последующих побочных веществ.

Системы необратимых параллельных и последовательных реакций. Из них рассмотрим только две типичные схемы



где в каждой из реакций вторые реагенты могут отсутствовать, быть одинаковыми или разными. Обе схемы дают однотипное уравнение дифференциальной селективности:

$$\Phi_B^A = \frac{dC_B}{-dC_A} = \frac{dx_B}{-dX_A} = \frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_2} = \frac{1 - (k_3/k_1)\text{PC}_i^{n_{i,3}-n_{i,1}}}{1 + (k_2/k_1)\text{PC}_i^{n_{i,2}-n_{i,1}}}. \quad (4.34)$$

Оно соответствует зависимости селективности от степени конверсии, изображенной на рис. 4.17. При $X_A = 0$ селективность не стремится к единице из-за вклада параллельного пути превращений, но при $X_A \rightarrow 1$ она превращается в нуль, как для последовательных реакций. Влияние на селективность концентраций реагентов и степени конверсии является в этом случае комбинацией рассмотренных ранее факторов.

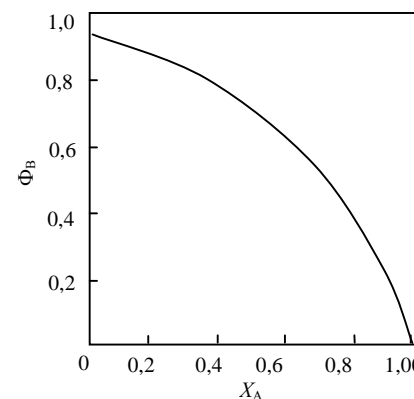
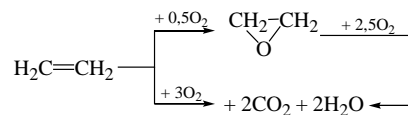
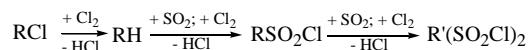
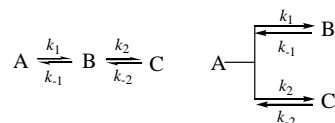


Рис. 4.17. Зависимость селективности от степени конверсии для системы реакций

Примерами протекающих по такой схеме реакций могут служить сульфохлорирование парафинов и окисление этилена:



Сложные реакции с обратимыми стадиями. Рассмотрим на примере реакций первого порядка некоторые закономерности систем, в которых все стадии обратимы:



Реакцию можно довести до состояния, близкого к равновесному, и получить равновесные степень конверсии, выход и селективность по целевому продукту В. Их можно рассчитать из выражений $K_1 = \bar{C}_B / \bar{C}_A$ и $K_2 = \bar{C}_C / \bar{C}_B$ с учетом баланса по веществам $C_{A,0} = \bar{C}_A + \bar{C}_B + \bar{C}_C$, что для последовательной и параллельной схем соответственно будет:

$$\bar{X}_{A,\text{полн}} = \frac{K_1(1+K_2)}{1+K_1(1+K_2)}; \quad \bar{X}_{A,\text{пар}} = \frac{K_1+K_2}{1+K_1+K_2}; \quad (4.35)$$

$$\bar{x}_{B,\text{полн}} = \frac{K_1}{1+K_1(1+K_2)}; \quad \bar{x}_{B,\text{пар}} = \frac{K_1}{K_1+K_2}; \quad (4.36)$$

$$\bar{\Phi}_{B,\text{полн}} = \frac{1}{1+K_2}; \quad \bar{\Phi}_{B,\text{пар}} = \frac{K_1}{K_1+K_2}. \quad (4.37)$$

С другой стороны, существует кинетический режим процесса, когда состояние системы рассчитывается из кинетики обратимых реакций. Его сравнительно просто найти для реактора полного смешения из балансов по веществам А и В:

$$k_1 C_A - k_{-1} C_B - k_2 C_B + k_{-2} C_C = u C_B; \quad (4.38)$$

$$k_1 C_A - k_{-1} C_B = u(C_{A,0} - C_A); \quad (4.39)$$

$$k_1 C_A - k_{-1} C_B = u C_B; \quad (4.40)$$

$$k_1 C_A - k_{-1} C_B - k_2 C_A + k_{-2} C_C = u(C_{A,0} - C_A). \quad (4.41)$$

Делением уравнений друг на друга и их преобразованием с учетом баланса ($C_{A,0} = C_A + C_B + C_C$) получаем квадратные

уравнения зависимостей x_B от X_A , которые можно решить при любых соотношениях констант k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} .

Рассмотрим варианты, при которых термодинамические и кинетические факторы действуют в обратных направлениях, т. е. когда $K_1 / K_2 \gg k_1 / k_2$ и $K_1 / K_2 \ll k_1 / k_2$ (рис. 4.18).

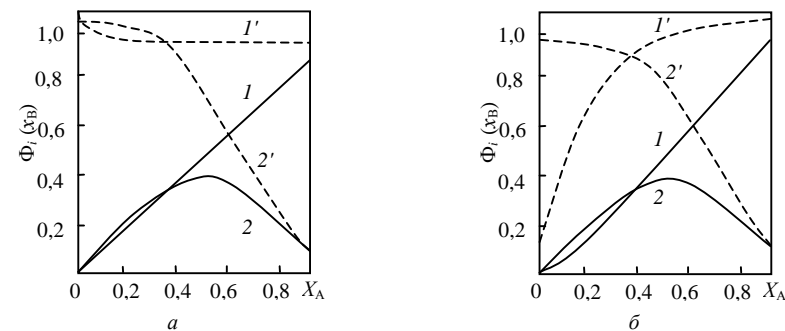
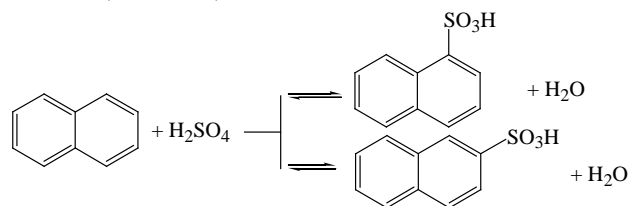


Рис. 4.18. Зависимость выходов (—) и селективности (----) по продукту В для обратимых параллельных (а) и последовательных (б) реакций:
1, 1' – при $K_1 / K_2 \gg k_1 / k_2$; 2, 2' – при $K_1 / K_2 \ll k_1 / k_2$

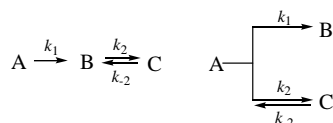
В первом варианте максимальный выход продукта достигается при равновесии (кривые 1), причем для параллельных реакций в этой точке самой большой оказывается и селективность. Во втором случае наивысшая селективность достигается в кинетическом режиме, т. е. при невысокой степени конверсии (кривые 2'), а выход имеет максимум не только для последовательных, но и для параллельных реакций.

Рассмотренные закономерности полностью справедливы для мономолекулярных реакций – изомеризации парафинов или ксилолов. Из них следует общий вывод: для сложных обратимых реакций наивысшую селективность по целевому продукту можно получить, проводя процесс до состояния системы, далекого от равновесия или близкого к нему. Другими примерами подобных обратимых превращений являются этерификация двухосновных кислот или этилирование бензола, когда при необратимости самих реакций этилирования происходит обратимое диспропорционирование этилбензолов. В последнем случае при невыгодном для синтеза этилбензола соотношении констант

скорости ($k_2/k_1 > 1$) большое значение константы равновесия последней реакции ($K \approx 4$) позволяет получать достаточно высокую селективность по этилбензолу. Примером даже изменения направления реакции служит сульфирование нафталина, когда при небольшом времени реакции и пониженной температуре образуется 1-нафталинсульфокислота ($k_1/k_2 \gg 1$), а при доведении реакции до равновесия – ее изомер 2-нафталинсульфокислота ($K_2 \gg K_1$):



Часто при обратимых сложных системах, в том числе превращениях, где сама целевая реакция необратима, но обратимы побочные реакции:



высокая селективность может быть достигнута при возвращении побочных веществ в реакцию (рецикл побочных продуктов). Если бы рецикл осуществлялся без потерь, в итоге в реакторе установилось бы состояние, при котором скорости образования и расходования побочного вещества стали бы равными. Так, для реактора полного смешения из баланса по веществу С [$k_2C_B - k_{-2}C_C = u(C_C - C_{C,0})$ или $k_2C_A - k_{-2}C_C = u(C_C - C_{C,0})$] при отсутствии потерь, т. е. $C_C = C_{C,0}$, получается, что $C_C/C_B = k_2/k_{-2} = K_2$ или $C_C/C_A = k_2/k_{-2} = K_2$. Следовательно, установится стационарная концентрация продукта С, равная ее равновесному значению для побочной реакции. В этих условиях реагенты расходуются только на образование целевого продукта и $\Phi_B = 1$. Таким образом, наряду с рециклом непревращенных реагентов и промежуточных продуктов выгодно осуществлять и рециркуляцию побочных веществ, образующихся по обратимым реакциям либо способных тем или иным путем превращаться в целевой продукт (рис. 4.19).

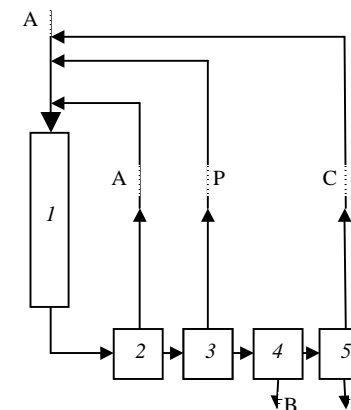
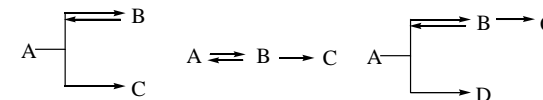


Рис. 4.19. Схема возможных рециклов:
1 – реакционный узел; 2 – блок отделения непревращенного реагента А;
3 – блок отделения промежуточного продукта Р; 4 – блок выделения целевого продукта В; 5 – блок разделения побочных продуктов С и D

Менее благоприятны для селективности системы, в которых целевые реакции обратимы, а побочные нет:



Таковыми являются дегидрирование парафинов или алкилбензолов (этилбензола в стирол). Их селективность падает при приближении к равновесию целевой реакции, причем само состояние равновесия постепенно смещается из-за расходования реагента А или В в побочные продукты, а выход вещества В во всех случаях при определенной степени конверсии имеет максимум, величина которого зависит от соотношения констант скорости.

4.4. ВЛИЯНИЕ ТИПА РЕАКТОРОВ И СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ РЕАГЕНТОВ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА

В зависимости от типа реакторов имеется концентрационное поле протекающего в нем процесса (см. рис. 4.7). Поэтому можно ожидать, что для любых сложных реакций, для которых уравнение

дифференциальной селективности содержит концентрации или парциальные давления веществ, селективность должна зависеть от типа реактора. Единственным исключением являются необратимые параллельные реакции одинакового порядка, где эта зависимость отсутствует.

С другой стороны, из-за одинакового вида уравнений для идеальных реакторов периодического действия и вытеснения они дают одинаковую селективность протекающих в них процессов.

Возьмем для примера систему необратимых парных реакций $V \xleftarrow{k_1} A \xrightarrow{k_2} C$, в которой $r_1 = k_1 C_A$ и $r_2 = k_2 C_A^2$, а целевым в одном случае является продукт В, в другом С. Для реактора полного смешения такая система уже рассматривалась ранее и были получены выражения селективности:

$$\Phi_{B, \text{РПС}}^A = \frac{1}{1 + (k_2 / k_1) C_{A,0} (1 - X_A)}; \quad (4.42)$$

$$\Phi_{B, \text{РПС}}^A = \frac{1}{1 + (k_1 / k_2) [C_{A,0} (1 - X_A)]^{-1}}. \quad (4.43)$$

Для реактора идеального вытеснения для нахождения интегральной селективности приходится интегрировать дифференциальные уравнения:

$$\frac{dx_B}{dX_A} = \frac{1}{1 + (k_2 / k_1) C_{A,0} (1 - X_A)}; \quad (4.44)$$

$$\frac{dx_C}{dX_A} = \frac{1}{1 + (k_1 / k_2) [C_{A,0} (1 - X_A)]^{-1}}, \quad (4.45)$$

что соответственно дает:

$$\Phi_{B, \text{РИВ}}^A = \frac{x_B}{X_A} = \frac{1}{(k_2 / k_1) C_{A,0} (1 - X_A)} \ln \frac{1 + (k_2 / k_1) C_{A,0}}{1 + (k_2 / k_1) C_{A,0} (1 - X_A)}; \quad (4.46)$$

$$\Phi_{C, \text{РИВ}}^A = 1 - \Phi_{B, \text{РИВ}}^A. \quad (4.47)$$

Зависимость селективности по продуктам В и С для этих двух типов реакторов при $(k_2 / k_1) C_{A,0} = 10$ изображена на рис. 4.20. Как видно, для целевого синтеза вещества В кроме высокой степени конверсии выгодно применение реактора полного смешения, а для целевого синтеза вещества С

кроме пониженной степени конверсии целесообразно использовать реактор идеального вытеснения. Обе реакции отличаются порядками, откуда следует общий вывод: для параллельных превращений, в которых целевой продукт образуется по реакции более высокого порядка, наиболее высокая селективность получается в реакторе идеального вытеснения (или периодическом) и наоборот. Реактор идеального вытеснения, кроме того, более выгоден для проведения реакций с падающей кривой селективности по степени конверсии, а безградиентные условия – с возрастающей.

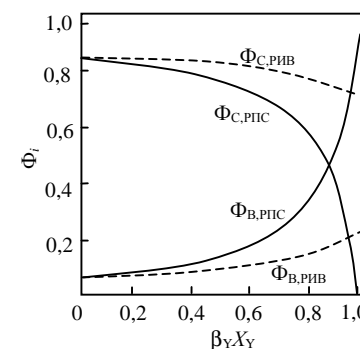
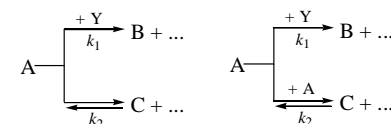


Рис. 4.20. Зависимость селективности от степени конверсии для параллельных реакций разных порядков в реакторах полного смешения и идеального вытеснения

Как мы увидим ниже, последнее правило верно для любых типов реакций, и, следовательно, по виду экспериментальной кривой селективности или по уравнению дифференциальной селективности, выведенному из механизма, можно предсказать оптимальный тип реактора.

Рассмотрим еще два вида параллельных реакций:



Если их порядки совпадают со стехиометрией, то

$$\Phi_B^A = \frac{1}{1 + (k_2 / k_1) C_Y^{-1}}; \quad (4.48)$$

$$\Phi_B^A = \frac{1}{1 + (2k_2/k_1)C_A C_Y^{-1}}. \quad (4.49)$$

Первая из этих реакций имеет падающую кривую селективности по степени конверсии, поскольку при $\varepsilon = 0$ $C_Y = C_{A,0}(\beta_1 - X_A \Phi_B^A)$, и поэтому оптимальным для ее осуществления является реактор идеального вытеснения. Для второй реакции кроме избытка вещества Y требуется возможно низкая концентрация реагента A, и более оптимальным для селективности оказывается аппарат полного смешения.

Известно, что падающая кривая селективности по степени конверсии особенно характерна для последовательных реакций, и теперь уже можно предсказать, что для них наиболее оптимальным будет реактор идеального вытеснения. Сравним его по селективности с аппаратом полного смешения для систем



принимая, что порядки реакций совпадают с их стехиометрией. Они дают одинаковое выражение дифференциальной селективности $dx_B/dX_A = 1 - (k_2/k_1)(C_B/C_A)$. Решение этого уравнения для аппарата идеального вытеснения было дано выше, и из него следует, что

$$\Phi_{B, \text{РИВ}}^A = \frac{1}{X_A(k_2/k_1 - 1)} [1 - X_A - (1 - X_A)^{k_2/k_1}]. \quad (4.50)$$

С другой стороны, было получено, что для этой системы реакций

$$\Phi_{B, \text{РПС}}^A = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \frac{X_A}{1 - X_A}}. \quad (4.51)$$

Делением этих выражений друг на друга можно найти относительную эффективность реакторов полного смешения и идеального вытеснения по их селективности для рассматриваемых систем реакций $\Phi_{B, \text{РПС}}^A / \Phi_{B, \text{РИВ}}^A$. Она изображена на рис. 4.21 как функция степени конверсии при отношении k_2/k_1 , равном 0,1, 1,0 и 10. При небольшой степени конверсии различие между этими типами реакторов еще не так велико, но при высокой конверсии оно сильно

возрастает, и при $X_A \rightarrow 0$ $\Phi_{B, \text{РПС}}^A / \Phi_{B, \text{РИВ}}^A$ стремится к нулю. Исключением являются реакции, когда $k_2/k_1 \gg 1$, при этом селективность процесса мало зависит от типа реактора.

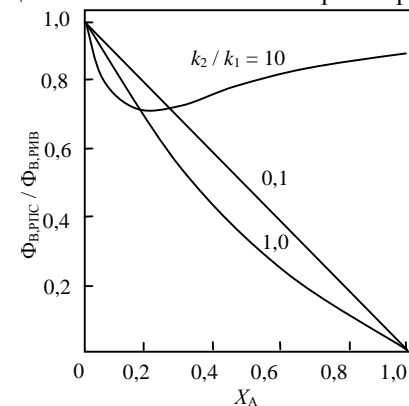
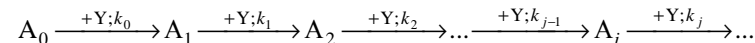


Рис. 4.21. Сравнительная эффективность реакторов полного смешения и идеального вытеснения по их селективности для последовательных реакций при разных степенях конверсии и соотношениях констант скорости

Особенно заметно влияние типа реактора на функции распределения продуктов при многостадийных реакциях замещения (хлорирование парафина или полимеров) и олигомеризации (оксигилирование спиртов, фенолов, аминов, конденсация дикарбоновых кислот с гликолями, олигомеризация этилена в α -олефины и др.), так как в таких реакциях X_A обычно очень значительна. Эта система



для интегральных условий реакций уже была рассмотрена. Для реактора полного смешения функцию распределения можно вывести из баланса по продукту i и реагенту A:

$$k_{j-1}C_{i-1}C_Y - k_jC_iC_Y = uC_i; \quad (4.52)$$

$$k_0C_0C_Y = u(C_{00} - C_0), \quad (4.53)$$

где C_{00} – исходная концентрация реагента A_0 .

Разделив уравнения друг на друга и перейдя к молярным долям N_i , получим:

$$\frac{k_{j-1}N_{i-1} - k_jN_i}{k_0N_0} = \frac{N_i}{X_A} \quad \text{или} \quad N_i = \frac{R_{j-1}N_{i-1}}{R_j + (1 - X_A)/X_A}, \quad (4.54)$$

где R_{j-1} и R_j – отношения констант k_{j-1}/k_0 и k_j/k_0 . При равенстве констант скорости всех стадий $N_i = N_{i-1}X_A$, что дает $N_1 = N_0X_A = X_A(1 - X_A)$, $N_2 = N_1X_A = X_A^2(1 - X_A)$ и $N_i = X_A^i$. По условию баланса $\sum N_i = 1$, т. е. $(1 - X_A)(1 + X_A + X_A^2)$. С другой стороны, из баланса по второму реагенту средняя степень замещения или олигомеризации:

$$m = \sum (iN_i) = (1 - X_A)(X_A + 2X_A^2 + 3X_A^3 + \dots) = X_A/(1 - X_A).$$

По этим формулам при $R_j = 1$ легко рассчитать для любой средней степени олигомеризации X_A и затем N_0 , N_1 , N_2 и т. д. Сравнение полученных таким образом кривых распределения для аппаратов идеального вытеснения и полного смешения при $i = 10$ приведено на рис. 4.22. Характер кривых различен, и это свидетельствует о том, что безградиентные условия процесса непригодны для получения олигомеров со сравнительно узким распределением гомологов.

Итак, для многих систем сложных реакций, чтобы получить высокую селективность, выгодно проводить процесс в реакторах идеального вытеснения. Однако применение последних не всегда возможно (например, при сравнительно медленных реакциях или при необходимости перемешивания реакционной смеси в гетерофазных процессах). В таких случаях получению достаточно высокой селективности способствует применение каскада реакторов полного смешения или секционированных аппаратов.

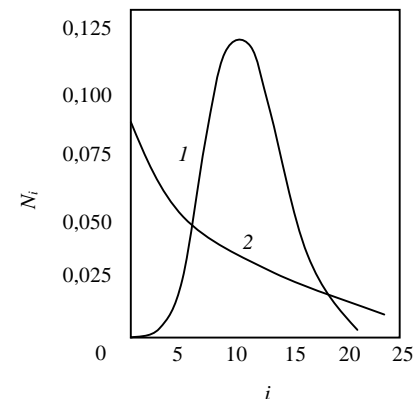


Рис. 4.22. Кривые распределения продуктов олигомеризации:
1 – в реакторе идеального вытеснения (или в периодическом реакторе);
2 – в реакторе полного смешения

Это можно наглядно показать на рассмотренном ранее примере параллельных реакций с уравнением дифференциальной селективности

$$\Phi_B^A = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} [C_{A,0}(1 - X_A)]^{-1}}. \quad (4.55)$$

В этом случае справедливо построение графика (рис. 4.23), на котором по оси ординат отложена дифференциальная селективность, а по оси абсцисс – степень конверсии.

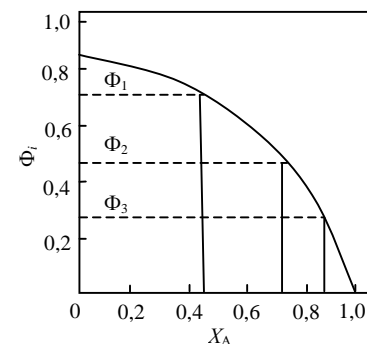


Рис. 4.23. Графическое определение интегральной селективности реакторов идеального вытеснения, полного смешения и каскада

Для реактора полного смешения селективность равна ординате кривой при заданной степени конверсии. Для реактора идеального вытеснения

$$dx_B = \Phi_B dX_A \quad \text{и} \quad \Phi_B = \frac{x_B}{X_A} = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \Phi_B dX_A. \quad (4.56)$$

Следовательно, его интегральная селективность будет равна площади, ограниченной кривой, осями координат и ординатой X_A , деленной на степень конверсии. Очевидно, в каскаде реакторов полного смешения, где степень конверсии падает ступенчато, селективность реакции в каждом из аппаратов $\Phi_{B,i}$ определяется ординатами кривой при соответствующем значении X_A , а общую селективность можно рассчитать по формуле

$$\Phi_B^A = \frac{1}{X_A} \sum (\Phi_{B,i} \Delta X_A). \quad (4.57)$$

Из рис. 4.23 видно, что при падающей кривой дифференциальной селективности эффективность каскада выше, чем в единичном реакторе полного смешения, и при увеличении числа аппаратов в каскаде селективность приближается к таковой в реакторе идеального вытеснения. Это явление аналогично рассмотренному ранее для удельной производительности и объясняет еще одну причину широкого распространения каскадных схем проведения относительно медленных процессов и секционирования химических реакторов.

Селективность процесса в каскаде реакторов полного смешения можно рассчитать следующим образом. Вначале находят (или задают) число аппаратов, определяют степени конверсии после каждого из реакторов $X_{A,i}$ и их разности $\Delta X_{A,i}$. Затем по общему уравнению для аппарата i

$$\Phi_{B,i} = \frac{\Delta x_{B,i}}{\Delta X_A} = \frac{v_{A'} r_{B,i}}{v_{B'} r_{A,i}} \quad (4.58)$$

вычисляют селективность процесса в нем, подставляя выражения скоростей, учитывающие температуру и баланс по веществам. В правой части уравнения обычно присутствует также $\Phi_{B,i}$, поскольку $x_{B,i} = x_{B,i-1} + \Phi_{B,i} \Delta X_{A,i}$. Решение системы уравнений, начиная с первого реактора, позволяет определить состав смеси после каждого аппарата

и общую селективность процесса.

Физический смысл выведенных зависимостей, как и для удельных производительностей реакторов, состоит в разной степени смешения элементов потока (особенно его последующих и предыдущих слоев) и в разном поле концентраций и скоростей по объему аппаратов.

Чтобы оценить эффективность последовательности реакторов «вытеснение – смешение» и «смешение – вытеснение» для процессов с падающей кривой селективности по степени конверсии, сравним их эффективность для последовательных реакций $A \xrightarrow{+Y} B \xrightarrow{+Y} C$. Возьмем в обоих случаях степень конверсии после первого реактора $X_{A,1} = 0,25$ и после второго $X_{A,2} = X_A = 0,50$. Тогда для последовательности «вытеснение – смешение» получим:

$$\Phi_{B,1} = \frac{1}{X_{A,1}(k_2/k_1 - 1)} [1 - X_{A,1} - (1 - X_{A,1})^{k_2/k_1}] = \frac{0,75 - 0,75^{0,5}}{0,25(-0,5)} = 0,928;$$

$$x_{B,1} = 0,25 \cdot 0,928 = 0,232;$$

$$\Phi_{B,2} = \frac{1 - 0,5 \frac{0,232}{0,5}}{1 + 0,5 \frac{0,50 - 0,25}{1 - 0,50}} = \frac{1 - 0,232}{1 + 0,25} = 0,614;$$

$$x_{B,2} = 0,232 + 0,25 \cdot 0,614 = 0,385;$$

$$\Phi_{B,\text{РВВ-РПС}}^A = \frac{x_{B,2}}{X_A} = \frac{0,385}{0,50} = 0,77.$$

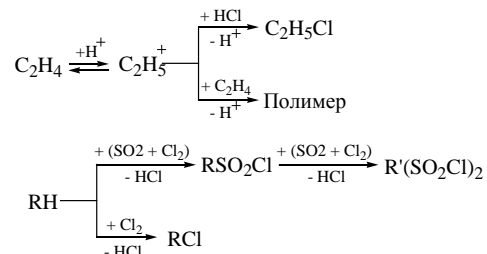
Для последовательности «смешение – вытеснение» находим:

$$\Phi_{B,1} = \frac{1}{1 + 0,5 \left(\frac{0,25}{0,75} \right)} = 0,858;$$

$$x_{B,1} = 0,858 \cdot 0,25 = 0,2145.$$

Для последующего реактора идеального вытеснения надо интегрировать выражение $-dC_B/dC_A = 1 - (k_2/k_1)(C_B/C_A)$ в пределах от $X_{A,1}$ до $X_{A,2}$, когда выход продукта В изменяется от $x_{B,1}$ до $x_{B,2}$. Это достигается введением вспомогательной переменной $u = C_B/C_A$, что позволяет разделить переменные и в итоге получить такое решение:

добавления реагента А ко всей загрузке реагента Y (3а). Для непрерывных условий наиболее подходит аппарат идеального вытеснения с секционированной подачей реагента А (3б) или каскад реакторов смешения с введением этого реагента в каждый из аппаратов (3в). Последний вариант – оптимальный для синтеза этилхлорида из C_2H_4 и HCl, а также для сульфохлорирования парафина смесью SO_2 и Cl_2 :



Для повышения селективности нужен избыток HCl по отношению к C_2H_4 (или SO_2 к Cl_2). При минимальном соотношении (например, 1,05) этот избыток в первом реакторе каскада можно повысить, подавая в него весь HCl (или RH и SO_2) и только часть C_2H_4 (или Cl_2). В результате при том же общем соотношении реагентов общая селективность процесса возрастает.

4.5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА

Влияние температуры на селективность сложных реакций обусловлено изменением соотношения констант скорости

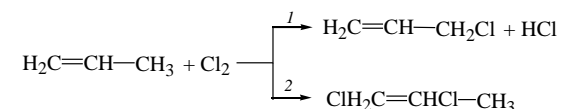
$$\frac{k_i}{k_1} = \frac{k_{i,0}}{k_{1,0}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (4.59)$$

которое вызвано изменением энергии активации отдельных стадий. При наличии в кинетических уравнениях других констант селективность может зависеть и от энтальпии тех или иных равновесий.

Если система состоит только из двух необратимых параллельных или последовательных реакций, направление благоприятного для роста селективности изменения температуры установить легко: если целевая реакция имеет более высокую энергию активации, надо повышать температуру, а в противоположном случае – снижать. Это

дает одинаковый эффект уменьшения соотношения k_i/k_1 и увеличения селективности. Такой же вывод можно сделать для любых систем необратимых сложных реакций, если целевое превращение имеет самую высокую или низкую энергию активации, а также для многостадийных последовательных реакций $A \rightarrow P \rightarrow B \rightarrow C$, когда при рецикле промежуточных веществ для селективности имеют значение только две реакции – образования и расходования целевого продукта.

Роль температуры в таких случаях может быть очень большой: при ее изменении не только существенно повышается селективность, но может даже измениться направление реакции:



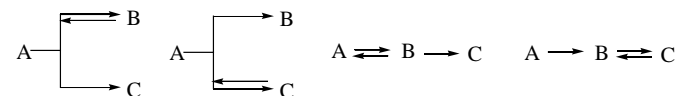
Обе реакции имеют одинаковые кинетические уравнения, причем $E_2 - E_1 \approx -42$ кДж/моль и $k_{2,0}/k_{1,0} \approx 5 \cdot 10^{-5}$. При повышении температуры от 400 до 800 К $e^{-(E_2-E_1)/RT} = e^{42\,000/RT}$ уменьшается от 276 000 до 526. В соответствии с этим селективность процесса по аллилхлориду (α_x) составляет:

$$\Phi_{\alpha_x, 400K} = \frac{1}{1 + k_2/k_1} = \frac{1}{1 + 0,00005 \cdot 276\,000} = 0,07;$$

$$\Phi_{\alpha_x, 800K} = \frac{1}{1 + 0,00005 \cdot 526} = 0,97,$$

т. е. при 400 К основной продукт – дихлорпропан, а при 800 К – аллилхлорид.

Эти соотношения могут измениться, если система реакций включает следующие обратимые превращения:



Во второй и четвертой из этих систем высокая селективность достигается за счет рецикла побочного вещества С. Однако выгодно

уменьшить этот рецикл, проводя процесс при температуре, при которой константы равновесия побочных реакций уменьшаются (при эндотермических – снижать температуру, а при экзотермических – повышать ее).

При обратимой целевой и необратимых побочных реакциях и первом порядке их имеем уравнения дифференциальных селективностей:

$$\Phi_B = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \frac{C_A}{C_A - (1/K_1)C_B}}; \quad (4.60)$$

$$\Phi_B = 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{C_B}{C_A - (1/K_1)C_B}. \quad (4.61)$$

Повышению селективности способствует как снижение соотношения k_2/k_1 , так и повышение константы равновесия K_1 . При этом имеются следующие четыре возможности.

1. Целевая реакция эндотермична и $E_1 > E_2$; здесь благоприятно повышение температуры.

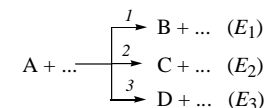
2. Целевая реакция экзотермична и $E_1 < E_2$; для повышения селективности надо снижать температуру.

3. Целевая реакция эндотермична, но $E_1 < E_2$. В этом случае влияние температуры на кинетический и термодинамический факторы селективности противоположно, что должно привести к наличию оптимальной температуры процесса. Более того в начальный период, когда реакция еще далека от равновесия, преобладающее влияние на селективность оказывает соотношение k_2/k_1 и благоприятна пониженная температура. Затем в уравнении селективности все большую роль играет член $(1/K_1)C_B$, для уменьшения которого и роста селективности следует увеличивать K_1 , т. е. повышать температуру. Следовательно, при проведении процесса в периодических условиях, в реакторе идеального вытеснения или в каскаде становится оптимальным повышающийся профиль температур по степени конверсии, а в единичном аппарате полного смешения – некоторая оптимальная температура, зависящая от ΔE , ΔH_1 и X_A .

4. Целевая реакция экзотермична, но $E_1 > E_2$. В этом случае, в отличие от рассмотренного выше, оптимальным является понижающийся профиль температуры по степени конверсии.

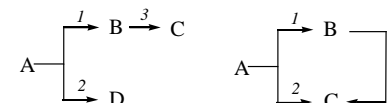
Оптимум температуры по максимуму селективности наблюдается

также в системах, состоящих из трех и более параллельных или параллельных и последовательных превращений, если целевая реакция имеет энергию активации, промежуточную между другими. Так, для параллельных реакций



при $E_2 > E_1 > E_3$ повышение температуры ведет к относительному ускорению побочного превращения 2, а ее снижение увеличивает долю реакции 3.

Особенно интересны часто встречающиеся системы



с одинаковыми уравнениями селективности по продукту В. Здесь при $E_1 > E_2$ и $E_1 > E_3$ выгодна максимально возможная температура, а при $E_1 < E_2$ и $E_1 < E_3$, наоборот, – низкая. При промежуточном значении E_1 возможны два случая:

1. $E_3 > E_1 > E_2$ – в начальный период реакции выгодна более высокая температура, чтобы снизить относительную роль параллельной реакции 2. При накоплении продукта В все более существенным становится последовательное превращение 3, и для его подавления необходимо снижать температуру. Следовательно, для периодических условий, реакторов вытеснения или каскада существует оптимальный профиль температуры, постепенно понижающийся с ростом степени конверсии.

2. $E_3 < E_1 < E_2$ – все отношения обратны только что рассмотренным, и имеется оптимальный повышающийся профиль температуры по степени конверсии.

В соответствии с теорией оптимизации процессов оптимальный температурный профиль в реакторах или их последовательностях соответствует максимуму дифференциальной селективности в каждом из их элементов (рис. 4.25). Тогда для расчета оптимального профиля температур в аппарате идеального вытеснения можно использовать такой метод. Весь объем реактора условно делят на секции с небольшой величиной ΔX_A в каждой из них (например, 0,05

или 0,10). Секцию рассматривают как реактор полного смешения и, применяя соответствующие алгебраические уравнения, находят оптимальную температуру для каждой секции, начиная с первой. В итоге получают кривую оптимальных температур по степени конверсии.

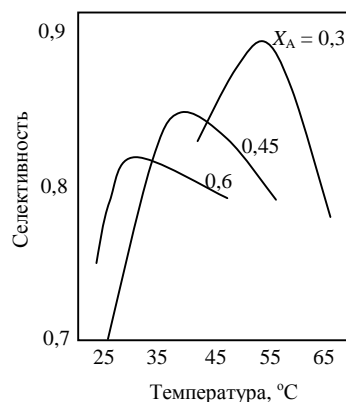


Рис. 4.25. Зависимость селективности от температуры для параллельных реакций

Для периодических условий разбивают общую длительность реакции на ряд промежутков с небольшими ΔX_A , когда скорости можно считать приблизительно постоянными. При реализации процесса в каскаде реакторов полного смешения оптимальную температуру в каждом из них определяют аналогично. Во всех случаях поиск максимума селективности и соответствующей ему температуры осуществляют с использованием компьютерной техники.

4.6. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ РЕАКЦИОННОГО УЗЛА

Кинетическая модель химического процесса позволяет определить некоторую область или варианты решений по типу

реакторов и параметрам процесса, наиболее выгодным по удельной производительности и селективности. Однако при варьировании условий процесса удельная производительность и селективность могут изменяться в противоположных направлениях или появляются дополнительные затраты на стадиях подготовки реакционной смеси либо разделения продуктов. Например, снижение степени конверсии или применение избытка второго реагента часто благоприятствует росту селективности и удельной производительности, однако приводит к повышенным расходам энергии на выделение и рециркуляцию непревращенных веществ; повышение концентрации катализатора или инициатора увеличивает производительность, но связано с дополнительными материальными затратами. Выбор оптимального типа реактора или организации в нем теплообмена часто сопровождается увеличением затрат на сооружение и эксплуатацию реакционного узла. Повышение давления газофазных процессов, способствуя росту производительности и селективности, вызывает дополнительный расход энергии на компримирование. Изменение температуры, благоприятное для какого-либо из показателей процесса, может обусловить использование более дорогостоящих теплоносителей или конструкционных материалов и т. д. Поэтому оптимизация процесса только по таким показателям, как максимум выхода или селективности по целевому продукту, высокая удельная производительность, практически никогда не приводит к удовлетворительным результатам. Единственно надежными критериями являются экономические факторы.

Важнейшим экономическим показателем производства является *себестоимость целевого продукта*. Она складывается из ряда видов затрат, доля которых в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза следующая (%):

Сырье, основные и вспомогательные материалы	40–70
Энергетические ресурсы	10–40
Амортизационные отчисления	5–15
Заработная плата и другие денежные расходы	10–15

Следует отметить, что главная статья себестоимости — это материальные затраты, основной причиной изменения которых является селективность, зависящая от работы реакционного узла.

Менее существенную роль играют потери сырья на стадии подготовки и потери сырья и продуктов реакции на стадии их разделения. Значительное влияние на снижение материальных затрат оказывает рециркуляция непревращенных реагентов, промежуточных и побочных веществ, образующихся по обратимым реакциям, а также утилизация побочных продуктов. Переход на синтез с использованием более дешевого сырья также снижает эту статью затрат.

Энергетические затраты – вторая по значимости статья в себестоимости продукции. Она складывается из расхода тепловой и электрической энергии (работа насосов и компрессоров, нагревание и охлаждение потоков, испарение жидких веществ, ректификация и др.). Энергетические затраты имеют место в основном на стадиях подготовки сырья и разделения продуктов. Важный элемент их экономии – рациональная система утилизации энергии.

Амортизационные отчисления, включаемые в себестоимость, являются источником для воспроизводства сооружений и оборудования (ремонт, частичная или полная замена деталей и узлов). Норма их составляет для зданий и оборудования соответственно около 3% и 10–20% в год от данного вида основных фондов. Норма и абсолютная величина их существенно зависят от сложности конструкций, давления, стоимости материалов аппаратуры и их коррозионной стойкости и т. д.

Заработная плата и другие денежные расходы определяются степенью механизации и автоматизации производства, применением автоматизированных систем управления и т. д. Не всегда повышение затрат на эти средства ведет к снижению общих расходов и себестоимости продукции, и поэтому необходимая степень их использования также должна оцениваться с учетом экономических факторов.

Минимум себестоимости – один из экономических критериев оптимальности производства. Перечисленные выше затраты складываются из расходов на всех стадиях процесса, причем каждый его узел вносит свой вклад в величину этих расходов. Поскольку все стадии и узлы производства связаны в единую технологическую схему, принятие решения по одному из них немедленно сказывается на других. Поэтому при комплексной оптимизации необходимо учитывать эти взаимозависимости. Можно ограничиться

приближенной (и в ряде случаев вполне реальной) задачей оптимизации отдельных стадий, и прежде всего реакционного узла. При этом принимаются во внимание только переменные расходы по реакционному узлу и смежным стадиям, на которые непосредственно влияет варьирование условий процесса в реакторе. Затраты же по другим стадиям производства принимаются условно постоянными. Тогда

$$C_{B,зав} = \sum C_{B,пост} + \sum C_{B,пер} \quad (4.62)$$

и минимум себестоимости достигается при снижении суммы переменных затрат. Чтобы связать их с условиями проведения процесса в реакционном узле и на смежных стадиях, составим экономический баланс в единицу времени:

$$F_B \sum C_{B,пер} = \sum M_{пер} + \sum \mathcal{E}_{пер} + \sum A_{пер} + \sum \mathcal{Z}_{пер}, \quad (4.63)$$

где M , \mathcal{E} , A , \mathcal{Z} – переменные затраты на исходные материалы, энергию, амортизацию оборудования и заработную плату в единицу времени соответственно. Первое слагаемое без учета потерь равно:

$$\sum M_{пер} = \sum F_{i,0} X_i \Pi_i - \sum F_{поб} \Pi_{поб}, \quad (4.64)$$

где $F_{i,0}$, X_i , Π_i – величины потоков исходных и вспомогательных материалов, поступающих в реакционный узел, степень их конверсии и оптовая цена (при отсутствии рецикла или регенерации X_i принимается за единицу); $F_{поб}$, $\Pi_{поб}$ – величина потока и оптовая цена побочных продуктов, получаемых в реакторе и утилизируемых.

Энергетические затраты выразить количественно можно только для данной конкретной схемы. Так, работа сжатия газа пропорциональна $\lg(P/P_0)^n$, затраты на отгонку исходного реагента

при его рецикле примерно составляют $F_{i,0}(1 - X_i) \frac{Q_i}{Q_{пар}}(f + 1)\Pi_{пар}$, где

Q_i и $Q_{пар}$ – теплоты испарения реагента и водяного пара; f – флегмовое число; $\Pi_{пар}$ – оптовая цена пара. При использовании тепла на получение вторичного пара, отводимого на сторону, его стоимость вычитают из суммы энергетических затрат.

Амортизационные отчисления рассчитывают как произведение их нормы [$a = 0,1$ – $0,2$ в год или $(0,1$ – $0,2) / 8000$ в час] на стоимость оборудования реакционного узла и смежных с ним стадий. Стоимость

связывается с объемом данного вида оборудования двумя приближенными способами:

1) считают, что одна часть стоимости не зависит от объема, а другая пропорциональна ему, т. е. $\sum A_{\text{пер}} = \sum [a_i(\Pi_{\text{об},0} + V\Pi_{\text{об},V})]$;

2) принимают, что стоимость пропорциональна дробной степени от объема аппаратов, т. е. $\sum A_{\text{пер}} = \sum (a_i\Pi_{\text{об},0}V_i^p)$ ($\Pi_{\text{об}}$ – стоимость данного вида оборудования в расчете на 1 м³ его объема).

В обоих способах учитывается влияние удельной производительности и единичной мощности оборудования.

Расходы на заработную плату можно выразить количественно лишь для конкретного случая. Обычно они пропорциональны дробной степени от мощности по целевому продукту, т. е. $\sum Z_{\text{пер}} = \sum 3F_B^c$, где 3 – заработная плата на единицу мощности по целевому продукту.

Учитывая изложенное выше и принимая во внимание, что без учета потерь $F_B = (v_B / |v_A|)F_{A,0}X_A\Phi_B$, получим следующее уравнение для суммы переменных затрат в себестоимости продукции:

$$\sum C_{B,\text{пер}} = \frac{1}{(v_B/|v_A|)F_{A,0}X_A\Phi_B} \times \\ \times \left[\sum (F_{i,0}X_i\Pi_i) - \sum (F_{\text{поб}}\Pi_{\text{поб}}) + \sum \mathcal{E}_{\text{пер}} + \sum (a_i\Pi_{\text{об}}V_i^p) \right] + \sum aF_{B^{z-1}}. \quad (4.65)$$

В нем фигурируют такие показатели производства, как степень конверсии, селективность, объем реактора. Выразив эти показатели количественно, можно найти минимум суммы переменных затрат и минимум себестоимости продукта.

Следующим важным экономическим критерием оптимальности является *максимум дохода* (прибыли) предприятия от производства данного продукта в единицу времени:

$$D = F_B(\Pi_B - C_{B,\text{зав}}) = F_B(\Pi_B - \sum C_{B,\text{пост}} - \sum C_{B,\text{пер}}), \quad (4.66)$$

где Π_B – оптовая цена продукта. Очевидно, при $F_B = \text{const}$ максимум дохода достигается при минимуме себестоимости. Однако при возможности изменений в F_B доход зависит и от мощности установки, и, следовательно, от изменения тех условий реакции, которые повышают удельную производительность.

Наконец, при оценке разных методов производства или способов организации отдельных его стадий важным экономическим

критерием оптимальности является *минимум приведенных затрат*:

$$\Pi = C_{B,\text{зав}} + EK_{\text{уд}}, \quad (4.67)$$

где E – отраслевой нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений, равный обратной величине срока их окупаемости (для химической и нефтехимической промышленности $E = 0,15-0,25$); $K_{\text{уд}}$ – удельные капитальные вложения на единицу продукции. Как и стоимость оборудования, $K_{\text{уд}}$ изменяются в дробной степени от их объема.

С помощью математической модели процесса и рассмотренных экономических критериев можно осуществить оптимизацию реакционного узла. Вначале по кинетической модели выбирают несколько наиболее выгодных вариантов организации реакционного узла и область возможного варьирования параметров процесса. Затем для каждого варианта и каждой области варьирования параметров математическую модель исследуют на компьютере, получая набор решений, для которых рассчитывают один из принятых для оптимизации экономических критериев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алхазов, Т. Г. Глубокое каталитическое окисление органических веществ / Т. Г. Алхазов, Л. Я. Марголис. М., 1985.
2. Арис, Р. Анализ процессов в химических реакторах: пер с англ. / Р. Арис; под ред. И. И. Иоффе. Л., 1967.
3. Астарита, Дж. Массопередача с химической реакцией: пер. с англ. / Дж. Астарита; под ред. Л. А. Серафимова. Л., 1971.
4. Батунер, Л. М. Математические методы в химической технике / Л. М. Батунер, М. Е. Позин. М., 1968.
5. Бенедек, А. П. Научные основы химической технологии: пер. с нем. / А. П. Бенедек, Л. Ласло; под ред. П. Г. Романкова [и др.]. М., 1970.
6. Богославский, Ю. Н. Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. Углеводороды и кислородсодержащие соединения / Ю. Н. Богославский, В. И. Анваер, М. С. Вигдергауз. М., 1978.
7. Боресков, Г. К. Катализ / Г. К. Боресков. Новосибирск, 1971.
8. Боресков, Г. К. Катализаторы и каталитические процессы / Г. К. Боресков. Новосибирск, 1977.
9. Бояринов, А. И. Методы оптимизации в химической технологии / А. И. Бояринов, В. В. Кафаров. М., 1969.
10. Будтов, В. П. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах / В. П. Будтов, В. В. Консетов. Л., 1983.
11. Бусленко, Н. П. Моделирование сложных систем / Н. П. Бусленко. М., 1978.
12. Васильев, М. Г. Химический комплекс России / М. Г. Васильев. М., 2002.
13. Введенский, А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов / А. А. Введенский. Л., 1960.
14. Вейлас, С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов: пер с англ. / С. Вейлас; под ред. П. А. Семенова. М., 1967.
15. Ганкин, В. Ю. Технология оксосинтеза / В. Ю. Ганкин, Г. С. Гуревич. Л., 1981.
16. Гейтс, Б. Химия каталитических процессов: пер. с англ. / Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Г. Луйт. М., 1981.
17. Гильдебранд, Е. И. Скелетные катализаторы в органической химии / Е. И. Гильдебранд, А. Б. Фасман. Алма-Ата, 1982.
18. Голодец, Г. И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ / Г. И. Голодец. Киев, 1978.
19. Горский, В. Г. Планирование кинетических экспериментов / В. Г. Горский. М., 1984.
20. Горский, В. Г. Теоретические основы инженерного оформления технологических процессов органического синтеза / В. Г. Горский. М., 1974.
21. Данквертс, П. Газожидкостные реакции: пер. с англ. / П. Данквертс; под ред. И. А. Гильденבלата. М., 1973.
22. Джонсон, К. Уравнения Гаммета: пер с англ. / К. Джонсон. М., 1977.
23. Долгоплоск, Б. А. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации / Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова. М., 1982.
24. Загкейм, А. Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов / А. Ю. Загкейм. М., 1982.
25. Иоффе, И. И. Инженерная химия гетерогенного катализа / И. И. Иоффе, Л. М. Письмен. Л., 1972.
26. Казанская, А. С. Расчеты химических равновесий / А. С. Казанская, В. А. Скобло. М., 1974.
27. Каталитические процессы глубокой переработки нефти / Я. М. Паушкин [и др.]. М., 1980.
28. Катионная полимеризация / под ред. П. Плеша. М., 1966.
29. Кафаров, В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии / В. В. Кафаров. М., 1971.
30. Кафаров, В. В. Принципы создания безотходных химических производств / В. В. Кафаров. М., 1982.
31. Киперман, С. Д. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / С. Д. Киперман. М., 1979.
32. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения / В. В. Киреев. М., 1992.
33. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / под ред. С. Н. Хаджиева. М., 1982.
34. Полиимиды. Синтез. Свойства. Применение / Э. Т. Крутько [и др.]. Минск, 2002.
35. Крылов, О. В. Катализ неметаллами / О. В. Крылов. М., 1967.
36. Курош, А. Г. Курс высшей алгебры / А. Г. Курош. М., 1973.
37. Лебедев, Н. Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев, М. Н. Манаков, В. Ф. Швец. М., 1984.
38. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического

синтеза / Н. Н. Лебедев. М., 1988.

39. Левеншпиль, О. Инженерное оформление химических процессов: пер. с англ. / О. Левеншпиль; под ред. М. Г. Слинко. М., 1969.

40. Лейдлер, К. Кинетика органических реакций: пер. с англ. / К. Лейдлер; под ред. И. П. Белецкой и Н. Ф. Казанской. М., 1966.

41. Марголис, Л. Я. Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах / Л. Я. Марголис. М., 1977.

42. Маслянский, Г. Н. Каталитический риформинг бензинов. Химия и технология / Г. Н. Маслянский, Р. Н. Шапиро. Л., 1985.

43. Мастерс, К. Гомогенный катализ переходными металлами: пер. с англ. / К. Мастерс. М., 1983.

44. Мухленов, И. П. Научные основы производства катализаторов / И. П. Мухленов; под ред. Р. А. Буянова. Новосибирск, 1982.

45. Мухленов, И. П. Технология катализаторов / И. П. Мухленов. 8-е изд. Л., 1988.

46. Натансон, И. П. Краткий курс высшей математики / И. П. Натансон. М., 1968.

47. Нечипоренко, В. И. Структурный анализ систем / В. И. Нечипоренко. М., 1977.

48. Петлюк, Ф. Б. Многокомпонентная ректификация: теория и расчет / Ф. Б. Петлюк, Л. А. Серафимов. М., 1983.

49. Проблемы кинетики и катализа: в 19 т. Л.–М., 1935–85.

50. Пурмаль, А. П. А, Б, В... химической кинетики / А. П. Пурмаль. М., 2004.

51. Технология катализаторов / под ред. И. П. Мухленова. 2-е изд. Л., 1979.

52. Радченко, Е. Д. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки / Е. Д. Радченко, Б. К. Нефедов, Р. Р. Алиев. М., 1987.

53. Реакционно-ректификационные процессы: достижения в области исследования и практического использования / Ю. А. Писаренко [и др.]. М., 2001.

54. Системный анализ процессов химической технологии / В. В. Кафаров [и др.]. М., 1983.

55. Ситтинг, М. Процессы окисления углеводородного сырья:

пер с англ. / М. Ситтинг; под ред. С. Е. Гудкова. М., 1970.

56. Смидович, Е. В. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов / Е. В. Смидович. 3-е изд. М., 1980.

57. Снаговский, Ю. С. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов / Ю. С. Снаговский, Г. М. Островский. М., 1976.

58. Совмещенные процессы в химической технологии / М. И. Балашов [и др.]. М., 1986.

59. Сторонкин, А. В. Термодинамика гетерогенных систем: в 3 ч. / А. В. Сторонкин. Л., 1967–1969.

60. Сторч, Г. Синтез углеводов из окиси углерода и водорода: пер. с англ. / Г. Сторч, Н. Голамбик, Р. Андерсон. М., 1954.

61. Сулимов, А. Д. Катализаторы риформинга / А. Д. Сулимов. Минск, 1976.

62. Сулимов, А. Д. Каталитический риформинг бензинов / А. Д. Сулимов. 2-е изд. М., 1973.

63. Сулимов, А. Д. Производство ароматических углеводов из нефтяного сырья / А. Д. Сулимов. М., 1975.

64. Суханов, В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке / В. П. Суханов. 3-е изд. М., 1979.

65. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев [и др.]. М., 1975.

66. Тимофеев, В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов. М., 2003.

67. Тимофеев, В. С. Системные закономерности в технологии основного органического синтеза / В. С. Тимофеев. М., 1981.

68. Томас, Дж. Гетерогенный катализ: пер. с англ. / Дж. Томас, У. Томас; под ред. А. М. Рубинштейна. М., 1969.

69. Томас, Ч. Катализаторы дегидрирования низших парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводов / Ч. Томас. М., 1978.

70. Томас, Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы: пер. с англ. / Ч. Томас. М., 1973.

71. Уолтер, Ч. Кинетика ферментативных реакций: пер. с англ. / Ч. Уолтер. М., 1969.

72. Фихтенгольц, Г. М. Основы математического анализа /

Г. М. Фихтенгольц, М., 1968.

73. Химическая энциклопедия: в 5 т. М., 1990.

74. Химические вещества из угля / под ред. Ю. Фальбе. М., 1980.

75. Худсон, Д. Статистика для физиков: пер. с англ. / Д. Худсон; под ред. Е. М. Лейкина. М., 1970.

76. Чирков, Н. М. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах / Н. М. Чирков, П. Е. Матковский. М., 1976.

77. Шварц, М. Анионная полимеризация: пер. с англ. / М. Шварц. М., 1971.

78. Эммануэль, Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эммануэль, Д. Г. Кнорре. М., 1974.

79. Эрих, В. Н. Химия и технология нефти и газа / В. Н. Эрих, М. Г. Расина, М. Г. Рудин. 3-е изд. Л., 1985.

80. Яблонский, Г. С. Кинетические модели каталитических реакций / Г. С. Яблонский, В. И. Быков, А. Н. Горбань. Новосибирск, 1983.

81. Advances in catalysis. V. 1–35, N. Y. – L, 1948–87.

82. Boudart, M. Cinetique des reactions en catalyse heterogene / M. Boudart, G. Djegamariadassou. P., 1982.

83. Catalytic polymerisation of olefins / ed. by T. Keii, K. Soga. Tokyo, 1986.

84. Gaspar, Gg. Matrizenrechnung / Gg. Gaspar. Budapest, 1963.

85. Klumpp, G. W. Reactivity in organic chemistry / G. W. Klumpp. N. Y., 1982.

86. Kochendörfer, R. Determinanten und Matrizen / R. Kochendörfer. Leipzig, 1961.

87. Zurmühl, R. Matrizen / R. Zurmühl. Berlin, 1950.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
ЧАСТЬ 1. МЕХАНИЗМ, КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	5
1.1. Химические реакции	5
1.2. Основные понятия химической кинетики	8
1.3. Основы теории элементарных реакций	10
1.4. Корреляционные уравнения	16
1.5. Стехиометрия и материальный баланс	20
1.6. Основы кинетического исследования органических реакций	29
1.6.1. Моделирование химических реакторов. Основные понятия	30
1.6.2. Гидродинамическая модель химического реактора ...	30
1.6.3. Скорость превращения веществ, скорость реакций и кинетические уравнения	31
1.7. Методика кинетического исследования и экспериментальные установки	36
1.7.1. Идеальный периодический реактор и исследование кинетики в периодических условиях	38
1.7.2. Реактор идеального вытеснения и кинетическое изучение процесса в потоке	40
1.7.3. Реактор полного смешения и кинетическое исследование процесса в безградиентных условиях	42
1.8. Гипотеза о схеме превращений и способы ее подтверждения	45
1.9. Общие закономерности катализа	48
1.9.1. Катализ в промышленности	52
1.9.2. Особенности катализа	64
1.9.3. Катализаторы технологических процессов синтеза ...	77
1.9.4. Физико-химические основы процесса каталитического крекинга	87
1.9.5. Каталитический риформинг	94
ЧАСТЬ 2. ТЕОРИЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	94
	100

2.1. Радикальная полимеризация	108	Влияние основных факторов на процесс	267
2.1.1. Инициирование радикальной полимеризации. Рост цепи при радикальной полимеризации	114	2.2.8. Поликонденсация в растворе	271
2.1.2. Обрыв и передача цепи при радикальной полимеризации	122	2.2.9. Эмульсионная поликонденсация	272
2.1.3. Энергетические и термодинамические характеристики радикальной полимеризации	129	2.2.10. Межфазная поликонденсация в системах «жидкость – газ» и «жидкость – жидкость»	276
2.1.4. Регулирование и ингибирование радикальной полимеризации	142	2.2.11. Твердофазная поликонденсация	276
.....	152	2.3. Полимераналогичные превращения	280
2.1.5. Радикальная полимеризация в массе, растворе, суспензии и эмульсии	160	2.3.1. Реакционная способность полимеров	280
.....	164	2.3.2. Кинетика процесса	286
2.1.6. Ионная полимеризация	173	2.3.3. Циклизация при полимераналогичных превращениях. Полимераналогичные превращения трехмерных полимеров	286
2.1.7. Катионная полимеризация алкенов.	180	2.4. Катализ поликонденсации: механизм катализа реакций поликонденсации, кибернетический подход к катализу	286
2.1.8. Ионная полимеризация по карбонильной группе. ...	187	2.5. Методологические вопросы математического моделирования поликонденсации	286
2.1.9. Ионно-координационная полимеризация	197		
2.1.10. Ионная полимеризация гетероциклов, циклических эфиров и циклических ацеталей	201	ЧАСТЬ 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	289
2.1.11. Ионная полимеризация лактамов, сложных циклических эфиров и циклических силоксанов	205	3.1. Использование химических и физико-химических методов установления структуры органических веществ и доказательство образования промежуточных продуктов реакции	290
2.1.12. Цепная сополимеризация	211	3.1.1. Способы выделения индивидуальных веществ в органической химии	296
2.1.13. Радикальная сополимеризация	216	3.1.2. Физические методы установления строения органических молекул.	300
2.1.14. Катионная и анионная сополимеризация, сополимеризация гетероциклов	222	3.2. Газовая хроматография	311
2.2. Ступенчатые процессы синтеза полимеров. Мономеры для поликонденсации	228	3.2.1. Основные понятия и определения, сущность метода, аппаратное оформление процесса	313
.....	234	3.2.2. Теория хроматографии	318
2.2.1. Типы и характер реакций поликонденсации, равновесие в процессах	235	3.2.3. Влияние различных факторов на хроматографическое разделение веществ	322
2.2.2. Стадии поликонденсационных процессов	239	3.2.4. Разделение двухкомпонентной системы	323
2.2.3. Кинетика поликонденсации	244	3.2.5. Разделение многокомпонентной смеси.	329
2.2.4. Побочные реакции циклизации и обмена на стадии образования макромолекул	254	3.2.6. Качественный анализ: идентификация на основе величины удерживания	335
2.2.5. Совместная поликонденсация	257	3.2.7. Многоступенчатые методы идентификации. Сочетание газовой хроматографии с другими методами исследования ...	343
2.2.6. Методы реализации ступенчатых реакций синтеза полимеров. Поликонденсация в расплаве	261	3.3. Масс-спектрометрия	344
2.2.7. Побочные реакции при поликонденсации в расплаве.	267	3.3.1. Процессы ионизации и типы ионов. Методы ионизации	432

3.3.2. Принципиальные схемы масс-спектрометров: магнитного, динамических (времяпролетного и квадрупольного), ион-циклотронного резонанса	346
.....	349
3.3.3 Применение масс-спектрометрии. Идентификация и установление строения веществ	350
.....	354
3.4. Инфракрасная спектроскопия	356
3.4.1. Физические основы метода	361
3.4.2. Основные узлы и блок-схема двухлучевого спектрофотометра	361
.....	365
3.4.3. Методики исследования твердых, жидких и газообразных веществ	367
.....	367
3.4.4. Нарушенное полное внутреннее отражение	367
3.4.5. Инфракрасная спектроскопия в поляризованном свете	371
3.4.6. Оценка оптической плотности полос (метод базовой линии)	371
3.5. Рентгенофазовый анализ	374
3.5.1. Физические основы метода	374
3.5.2. Аппаратура для рентгенофазового анализа	374
3.5.3. Подготовка образцов, съемка дифрактограмм, расшифровка	376
.....	376
3.6. Дериватография	387
3.6.1. Дифференциальный термический и термогравиметрический анализы. Физические основы методов и типичные области их применения	392
.....	392
3.6.2. Устройство дериватографа	406
3.6.3. Влияние условий эксперимента на протекание физических и химических превращений	417
.....	421
ЧАСТЬ 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ВЫБОРА И ОПТИМИЗАЦИИ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	426
4.1. Удельная производительность идеальных реакторов и их сочетаний	426

4.2. Влияние параметров процесса на удельную производительность реакторов	426
.....	426
4.3. Селективность сложных реакций, ее зависимость от концентрации реагентов и степени их конверсии	426
.....	426
4.4. Влияние типа реакторов и способа введения реагентов на селективность процесса	426
.....	426
4.5. Влияние температуры на селективность процесса	426
4.6. Экономические критерии и их применение для оптимизации реакционного узла	426
.....	426
Литература	426